BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, BLAISE, G. BERTRAND, A. GAUTIER, HANRIOT, L. MAQUENNE.

RÉDACTEURS :

MM. V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, P. CARRÉ, A. CORVISY, MARCH, MARIE, F. REVERDIN, SOMMELET P. THOMAS, V. THOMAS, VÈZES, WAHL.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS

ANNÉE 1920

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXVII

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LIBRARY

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	$>$ $<$
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	ce.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	R^t
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool.
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	transf.

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	*C. R.*
Annales de Chimie et de Physique	*Ann. Chim. Phys.*
Journal de Pharmacie et de Chimie.	*Journ. de Ph. et de Ch.*
Bulletin de la Société française de minéralogie	*Bull. Soc. min.*
Annales de l'Institut Pasteur	*Ann. Instit. P.*
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	*R. tr. ch. P.-B.*
Archives néerlandaises	*Arch. néerl.*
Bulletinul Societatii de Sciinte.	*Bull. Soc. sci.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*D. ch. G.*
Annalen der Chemie und Pharmacie.	*Ann. Chem.*
Monatshefte für Chemie	*Mon. f. Ch.*
Journal für praktische Chemie	*Journ. f. prakt. Ch.*
Journal de la Société physico-chimique russe . .	*Journ. Soc. phys. chim. R.*
Zeitschrift für physiologische Chemie.	*Zeit. physiol. Ch.*
Zeitschrift für physikalische Chemie.	*Zeit. physik. Ch.*
Zeitschrift für analytische Chemie.	*Zeit. anal. Ch.*
Zeitschrift für anorganische Chemie.	*Zeit. anorg. Ch*
Archiv der Pharmazie	*Arch. d. Pharm.*
Dinglers polytechnisches Journal.	*Ding. J.*
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	*Z. f. Kr.*
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie.	*N. J. f. Min.*
Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungeo.	*Tsch. min. Mitt.*
Chemiker Zeitung	*Chem. Zeit.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Zeit. f. angew. Chem.*
Chemische Industrie.	*Chem. Ind.*
Journal of chemical Society.	*Chem. Soc.*
Chemical News	*Chem. News.*
The journal of the American chem. Society.	*Am. chem. Soc.*
American chemical Journal.	*Am. chem. Journ.*
American Journal of science	*Am. J. of. sc.*
The Journal of physical Chemistry.	*Chemistry.*
Society of chemical Industry	*Soc. chem. Ind.*
Gazzetta chimica italiana.	*Gazz. chim. ital*
Atti della reale Accademia dei Liocei.	*Atti r. accad. Lincei.*
Biochemische Zeitschrift	*Biochem. Zeitschr.*
Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.	*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.*
Annales de la Société espagnole de Physique et de Chimie	*Ann. Soc. Esp. Ph. Ch.*

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 NOVEMBRE 1919.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Sont présentés pour être membres résidants :

M. Pierre HÉBERT, docteur de l'Université de Nancy, 87 *bis*, avenue de Wagram, à Paris, présenté par MM. GRIGNARD et BODROUX.

M. Marius FAILLEBIN, agrégé préparateur à l'Ecole Normale Supérieur, 67, rue Dareau, Paris, 14e, présenté par MM. LESPIEAU et VAVON.

Sont présentés pour être membres non résidants :

M. BOY, ingénieur-chimiste aux Etablissements Poulenc frères. à Vitry-sur-Seine, présenté par MM. POULENC et VALEUR.

M. André MOREAU, ingénieur des Arts et Manufactures, à Montceau-les-Mines (Saône-et-Loire), présenté par MM. GODCHOT et TABOURY.

M. AUDY, ingénieur aux Établissements Hutchinson, à Montargis (Loiret), présenté par MM. V. THOMAS et LANGLADE.

Mlle Dr KUPPUSAMY, chimiste, Sungei Fodut, Negri Sembilan, F. M. S., présenté par MM. POULENC et VALEUR.

M. le Dr Antonin NÉMEC, assistant à l'École polytechnique tchèque de Prague, villa Groebe, Havlickovy sady, Prague, présenté par MM. G. BERTRAND et JAVILLIER.

M. le Dr Dhéré, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse), présenté par MM. G. Bertrand et Javillier.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La mort des octrois, de Giles Normand.

Analyse quantitative, de Treadwell, traduction de Marcel Boll.

Practicas Quimicas para catedras y laboratorios, de E. Victoria.

Note sur un dispositif dynamométrique fondé sur les déformations élastiques. — Note sur la fragilité des tôles d'acier doux provoqué par le moulage transversal des champs, par M. Sabatié.

Etude sur les essais de dureté des corps et des métaux en particulier au moyen du scléromètre, par J. Servais.

L'Industrie chimique aux États-Unis, de Charles Mayer.

Chimie analytique qualitative et quantitative, de L. L. de Koninck.

L'électron et les phénomènes chimiques, de Marcel Boll.

A Suposta Salicilagem dos Vinhos Portugueses no Brasil (1900-1902). *Memorias, notas et documentos*, de A. J. Farreira da Silva.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 263, à la date du 15 septembre 1919, par M. E. Desparmet.
N° 264, à la date du 29 septembre 1919, par M. Ph. Malvezin.
N° 265, à la date du 24 octobre 1919, par M. Ph. Malvezin.
N° 266, à la date du 31 octobre 1919, par M. E. Desparmet.
N° 267, à la date du 29 octobre 1919, par M. P. Loriette.
N° 268, à la date du 30 octobre 1919, par Ph. Malvezin.
N°s 269, 270 et 271, à la date du 14 novembre 1919, par la Société du Laboratoire-Usine.

M. le Président fait part à la Société de la mort de deux de nos membres : MM. Allain-le-Canu et S. Reich.

M. le Président donne lecture de la lettre suivante, par laquelle M. Ernest Solvay annonce à M. Haller qu'il fait don à la Société chimique de France de 360.000 francs de rente belge :

« ... Je n'ai pu prendre connaissance que tardivement de votre lettre du 30 juillet dernier par laquelle vous me demandez d'attribuer à la Société chimique de France les 360.000 fr. (valeur nominale) de Rente Belge qui faisaient partie du patrimoine de l'Association internationale des Sociétés chimiques et que, pour vous conformer au vote émis par la majorité des Sociétés qui faisaient

partie de cette Association, vous m'avez restitués au moment où la dissolution de celle-ci venait d'être prononcée.

Je me souviens de tout ce que la Chimie doit à la science et aux savants français dont les noms immortels sont gravés dans toutes les mémoires et j'apprécie tout ce qu'elle continue à devoir à leurs dignes continuateurs actuels, héritiers du clair génie français, toujours fécond, toujours égal à lui-même ; j'ai la conviction que pour servir les intérêts de la science je ne pourrais faire meilleur emploi du capital susdit qu'en le consacrant à faciliter la tâche des éminents chimistes et physico-chimistes qui poursuivent glorieusement en France l'œuvre de leurs grands devanciers. Je mettrai donc bien volontiers ce capital à la disposition de la Société Chimique de France ainsi que vous m'en avez exprimé le désir et je prie mon Institut de Chimie qui en est actuellement dépositaire de faire le nécessaire pour en effectuer le transfert... »

M. le Président renouvelle à M. Ernest Solvay les remerciements de la Société chimique pour son geste généreux.

M. le Président informe la Société que M. de Rey-Pailhade a fait à la Société un don de 2.500 fr. ; il remercie bien vivement le donateur au nom de la Société.

M. Copaux présente à la Société un ouvrage qu'il a publié récemment : *Introduction à la chimie générale*.

M. Lespieau dépose la note suivante :

En 1893, Purdie et Walker séparaient le lactate ammoniaco-zincique, inactif par compensation, en amorçant la cristallisation d'une solution sursaturée de ce sel par un cristal dextrogyre ou lévogyre. Ce fait est rappelé par sir William Pope dans la conférence qu'il fit le 6 juin dernier devant la Société Chimique; c'est là, dit-il avec raison, une méthode ingénieuse et pratique.

Mais elle appartient en propre à Gernez qui la découvrit alors qu'il était préparateur de Pasteur, et qui la publia en 1866 aux *Comptes Rendus* de l'Académie des Sciences, t. 63, p. 843, l'ayant appliquée à la séparation des tartrates droits et gauches.

Caractéristiques de quelques résines de Cochinchine.

MM. Nicolardot et Coffignier indiquent les résultats obtenus sur dix échantillons de résines de Cochinchine, remis par l'Office Colonial. Ces résines cassantes et friables ne semblent pas pouvoir convenir pour la fabrication des vernis.

Sur la miellée du peuplier.

M. G. Tanret, étudiant la miellée recueillie sur les feuilles du peuplier, a reconnu que celle-ci renferme 40 0/0 de son poids de mélézitose : ce sucre a été isolé à l'état cristallisé et identifié à celui préparé à partir de la manne de Taschkent. La miellée renferme en outre, à côté de substances gommeuses à pouvoir rotatoire élevé, du glucose et du lévulose qui ont été extraits par la phénylhydrazine.

SÉANCE DU VENDREDI 28 NOVEMBRE 1919.

Présidence de M. C. Poulenc, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

M. le Président signale que, par suite d'une erreur de copie, la valeur nominale des titres de Rente belge donnés par M. Solvay, a été indiquée comme étant de 360.000 fr., alors qu'elle est en réalité de 326.000 fr.

Sont nommés membres résidants :

M. Pierre Hébert, docteur de l'Université de Nancy, 87 *bis*, avenue de Wagram, à Paris.

M. Marius Faillebin, agrégé préparateur à l'Ecole Normale supérieure, 67, rue Dareau, à Paris, 14e.

Sont nommés membres non résidants :

M. Boy, ingénieur chimiste aux Etablissements Poulenc, frères, à Vitry-sur-Seine.

M. André Moreau, ingénieur des Arts et Manufactures, à Montceau-les-Mines (Saône-et-Loire).

M. Audy, ingénieur aux Etablissements Hutchinson, à Montargis (Loiret).

M. le Dr Kuppusamy, chimiste, Sungei Gadut, Negri Sembilan, F. M. S.

M. le Dr Antonin Némec, assistant à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague, villa Groebe, Havlickovy sady, Prague (Bohême).

M. le Dr Dhéré, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).

Est présenté pour être membre résidant :

M. Pierre JOLIBOIS, répétiteur à l'Ecole polytechnique, 11, rue Portalis, présenté par MM. E. BERGER et BINET DU JASSONEIX.

Sont présentés pour être membres non résidants :

M. Elie Louis RAYMOND, délégué dans les fonctions de préparateur au P. C. N., Faculté des sciences de Marseille, 52, rue Adolphe-Thiers, à Marseille, présenté par MM. RIVALS et BERG.

M. le Dr Ferdinand SCHULZ, professeur à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague (Bohême), présenté par MM. STERBA-BÖHM et VOTOCEK.

M. le Dr BOHUMIL KUZMA, professeur à l'Ecole polytechnique tchèque de Brno (Moraire) présenté par MM. VOTOCEK et STERBA-BÖHM.

M. le professeur Eugène WILD, directeur de l'Ecole de chimie de Mulhouse, présenté par MM. NOELTING et HALLER.

M. le professeur BADER, de l'Ecole de chimie de Mulhouse, présenté par MM. NOELTING et HALLER.

M. le Président annonce la mort de M. A. WERNER, de Zurich, membre de notre Société. Il rappelle en quelques mots les travaux universellement connus de ce savant sur les complexes métalliques, en particulier du cobalt, qui le conduisirent à la notion si féconde de valences de coordination et à la théorie stéréochimique de ces complexes, théorie dont il pu démontrer la valeur en isolant des complexes du cobalt doués du pouvoir rotatoire. Werner avait exposé ses recherches devant la Société chimique, dans une conférence qu'il fit en 1912.

M. le Président rappelle aux membres de la Société que M. Georges URBAIN fera le 5 décembre une conférence sur la question des complexes de la Chimie Minérale.

M. HALLER présente à la Société la seconde édition du *Précis de biochimie* de M. LAMBLING.

Il présente un opuscule de MM. Maurice TRAVERS, GUPTA et RAY sur quelques composés du bore.

M. MOUREU présente à la Société la sixième édition des *Notions fondamentales de Chimie organique*.

Il présente un exemplaire de la Conférence qu'il a faite à Strasbourg le 21 novembre 1919 sur *Lavoisier et ses continuateurs*.

Composé additif de la cinchonine et du chlorure de cacodyle.

MM. L. C. Maillard et E. Murlay ont reconnu que le chlorure de cacodyle se fixe très aisément sur la cinchonine par addition directe. La cinchonine pulvérisée étant en suspension dans un excès de chlorure de cacodyle, il suffit de chauffer très légèrement pour voir l'alcaloïde se dissoudre dans le liquide, puis celui-ci donner naissance à un feutrage de fines aiguilles qui sont là combinaison équimoléculaire $C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl$. Recristallisé par saturation du chloroforme chaud et refroidissement brusque, le composé se présente sous la même forme de fines aiguilles; mais si on laisse évaporer la solution chloroformique à la température ordinaire, on obtient de gros cristaux transparents qui seraient aisément mesurables et renferment $2CHCl^3$ de cristallisation.

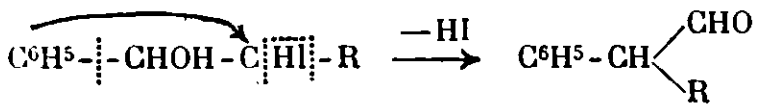
Les mêmes cristaux $C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl + 2CHCl^3$ s'obtiennent très simplement en agitant, au sein du chloroforme, la cinchonine pulvérisée et le chlorure de cacodyle, à la température ordinaire, puis laissant évaporer la solution chloroformique. Les cristaux transparents s'effleurissent par perte de chloroforme ; en tube scellé, ils se conservent indéfiniment.

En présence de l'eau le composé subit instantanément une décomposition hydrolytique, qui le scinde en chlorhydrate basique de cinchonine et oxyde de cacodyle; l'humidité atmosphérique suffit, et la substance, lorsqu'elle n'est pas fraîchement préparée, exhale l'odeur de l'oxyde de cacodyle. Lorsqu'à la solution chloroformique (peu concentrée) du corps on ajoute plusieurs volumes d'éther ordinaire, jusqu'à trouble commençant, l'eau contenue dans l'éther commercial suffit à la décomposition, et l'on voit se former sur les parois du récipient de magnifiques houppes d'aiguilles nacrées, qui sont le monochlorhydrate de cinchonine cristallisé sans eau $C^{19}H^{22}N^2O,HCl$.

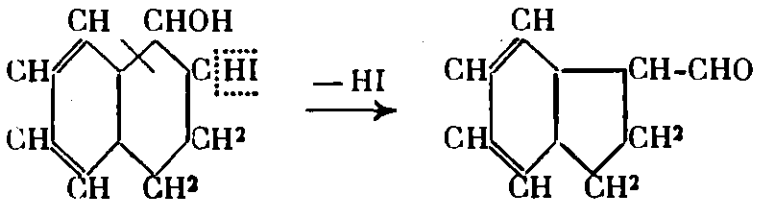
Dans le composé étudié, le chlore du chlorure de cacodyle est instantanément et totalement précipitable à froid par le nitrate d'argent. Les auteurs pensent donc que le groupement $(CH^3)^2As$— et l'atome Cl — ne sont pas fixés sur les carbones du chaînon vinylique de la cinchonine, mais simplement sur un atome d'azote, comme dans le cas d'un iodométhylate. La molécule de cinchonine ne peut fixer qu'une seule molécule de chlorodiméthylarsine ; les auteurs n'ont pas déterminé lequel des deux azotes (quinoléique ou quinuclidique) est le siège de cette fixation.

Migration phénylique dans la série tétrahydronaphtalénique.

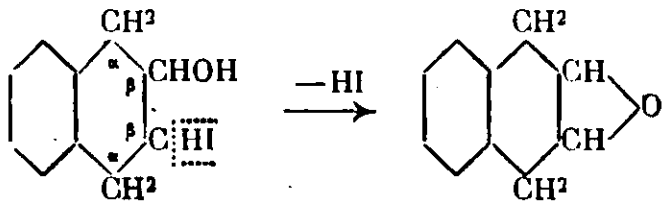
M. Tiffeneau, après avoir rappelé que les iodhydrines des phénylglycols linéaires se transposent par NO^3Ag en aldéhydes ramifiés :



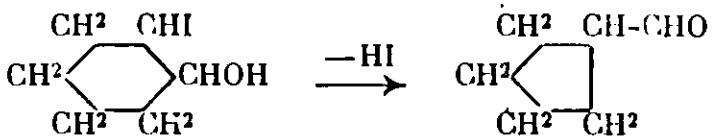
montre qu'il en est de même lorsque la chaîne supportant IOH est une chaîne fermée :



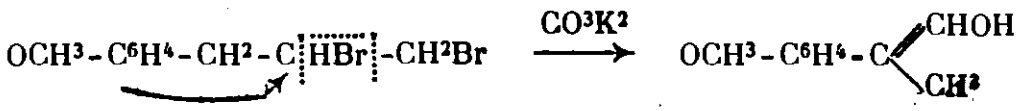
Avec l'iodhydrine isomère, de même que dans le cas des iodhydrines C^6H^5-CH^2-CHOH-CHI-R, il n'y a pas transposition; il y a formation d'oxyde d'éthylène :



Ainsi, le caractère tétrahydrocyclique de ce dérivé n'intervient pas pour provoquer une migration analogue à celle observée dans la série cyclohexanique :



pas plus que la position de l'atome d'iode n'est suffisante pour produire une migration analogue à celle qui est attribuée à l'atome de brome dans la transposition du dibromure d'estragol :



MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Chaleur spécifique des acides sulfuriques, des acides nitriques et de leurs mélanges (1); par MM. Paul PASCAL et GARNIER.

(15.1.1919.)

Nous avons déterminé la chaleur spécifique des acides par la méthode de chauffage électrique.

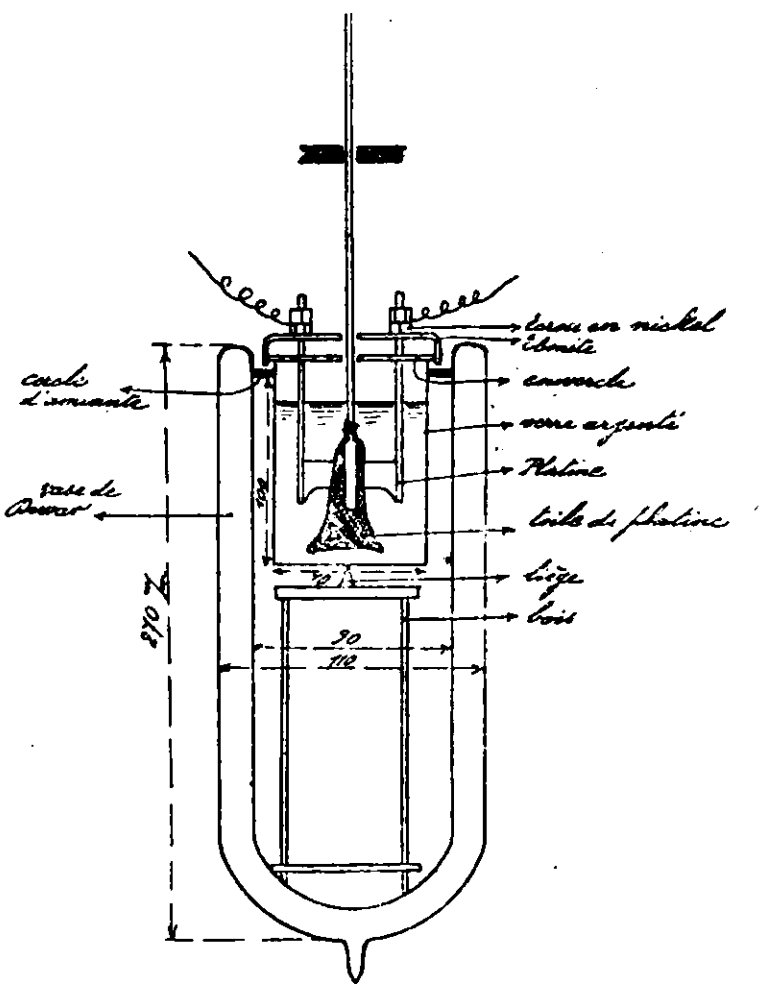


Fig. 1.

Un vase cylindrique de verre extra mince (< 1 mm.) et argenté extérieurement sert de calorimètre; son diamètre intérieur est de

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 253, déposé le 15 janvier 1919.

8 cm. et sa profondeur de 10 cm. Il est soutenu par trois pointes de liège à l'intérieur d'un vase de Dewar et centré par une mince collerette d'amiante qui empêche les courants de convection à l'intérieur du système calorifuge (voir figure 1).

Le couvercle de verre mince rodé est porté par un chariot d'ébonite mobile verticalement et il porte trois trous.

Le trou central laisse passer un thermomètre muni d'une toile de platine de forme hélicoïdale ; une petite turbine à eau en produit la rotation et agite le liquide.

Les deux autres trous excentrés chacun de 25 mm. laissent passer deux tiges de platine de 2 mm. par lesquelles arrive le courant ; ces tiges sont reliées par une couronne cylindrique de platine de 1/100 de mm. d'épaisseur, de $0^{cm},5$ de largeur moyenne, l'un des bords est replié en mince ourlet de façon à augmenter sa rigidité, l'autre bord porte quelques entailles en dent de scie de façon à ajuster la résistance à la valeur convenable, voisine de 10 ohms.

La résistance chauffante fait partie d'un circuit bifurqué comprenant, avant la bifurcation, une batterie de 6 accumulateurs en deux groupes parallèles, un rhéostat sensible Ro (3 ohms env.) servant au réglage, et un ampèremètre étalonné A. Les deux branches de la bifurcation comprennent l'une la résistance chauffante *r*, l'autre une résistance équivalente R en maillechort. Un voltmètre étalonné V peut être mis à volonté aux bornes, soit de *r*, soit de R, et des interrupteurs *a*, *b*, permettent d'utiliser l'une ou l'autre des deux dérivations.

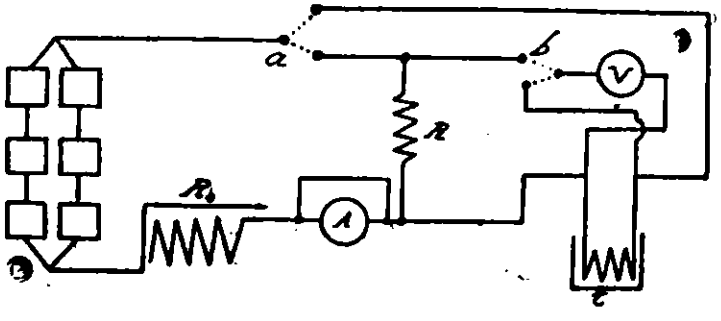


Fig. 2.

La branche comprenant la résistance équivalente R sert à régler le débit par le jeu du rhéostat Ro, et à permettre à la batterie d'accumulateurs d'atteindre son régime de décharge constante, avant d'être branchée sur la résistance du calorimètre.

Le réglage doit toujours être fait avec le souci d'éviter toute électrolyse parasite, ou toute caléfaction sur la couronne de pla-

tine. Le premier point est réalisé en maintenant au-dessous de 1 volt la différence de potentiel aux bornes du calorimètre ($0^v,75$ à $0^v,8$ en moyenne). La seconde condition est réalisée avec l'eau et les acides sulfuriques quand on reste au-dessous d'une intensité de 8 ampères, avec les acides nitriques quand on n'en dépasse pas 6 ou 7.

Enfin pour éviter les fluctuations gênantes de la résistance du calorimètre, dues à la dérivation liquide dans laquelle se déplace la palette conductrice de l'agitateur, il faut donner à ce dernier une vitesse suffisante. En atteignant 2 tours à la seconde, l'aiguille de l'ampèremètre se fixe définitivement sans que l'agitation du liquide soit encore suffisante pour déformer la fragile résistance chauffante.

Réglage de l'appareil.

Le réglage a été fait en opérant sur de l'eau distillée. Un poids P d'eau à la température t_1 étant placé dans le calorimètre, on fait passer un courant constant de i ampères sous e volts pendant t secondes ; la température monte à t_2. En appelant E la « valeur en eau » du calorimètre et de ses accessoires touchant le liquide (de l'ordre de 12 gr. dans toutes nos expériences), la chaleur absorbée est :

$$Q_a = (P + E)(t_2 - t_1)\,0$$

c étant la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre t_1 et t_2.

La chaleur produite par effet Joule est :

$$Q_1 = A\,eit$$

Par suite des pertes par conductibilité ou rayonnement on a toujours trouvé :

$$Q_1 > Q_a$$

L'expérience nous a de plus indiqué que, pour un même couplage des accumulateurs, le terme correctif Q_1-Q_2 était proportionnel à Q_1, à condition de fournir à l'appareil une quantité de calories suffisamment grande, qu'il était une fonction croissante de la différence de température entre le calorimètre et le laboratoire, ainsi que de la durée de l'expérience.

Nous avons alors éliminé l'influence du temps en limitant toujours à six minutes la durée d'une expérience, et obtenu de cette façon les valeurs suivantes des termes de correction :

Différence de température entre le calorimètre et la salle.	Calories apportées.					
	250.	300.	350.	400.	450.	500.
1	—	13,5	22,0	30,2	38,0	44,0
2	10,0	20,1	30,0	38,7	44,1	52,3
3	16,0	26,2	39,1	48,0	53,5	59,9
4	20,1	33,0	44,5	50,0	55,0	61,5
5	26,0	38,5	48,1	54,0	58,1	63,2
6	—	54,1	52,1	58,0	63,0	68,5
7	38,1	50,3	56,2	62,1	68,0	72,0
8	46,0	56,1	62,0	66,0	72,0	75,1
9	—	62,1	67,3	72,0	76,0	80,0
10	—	66,0	72,1	75,1	80,0	84,1

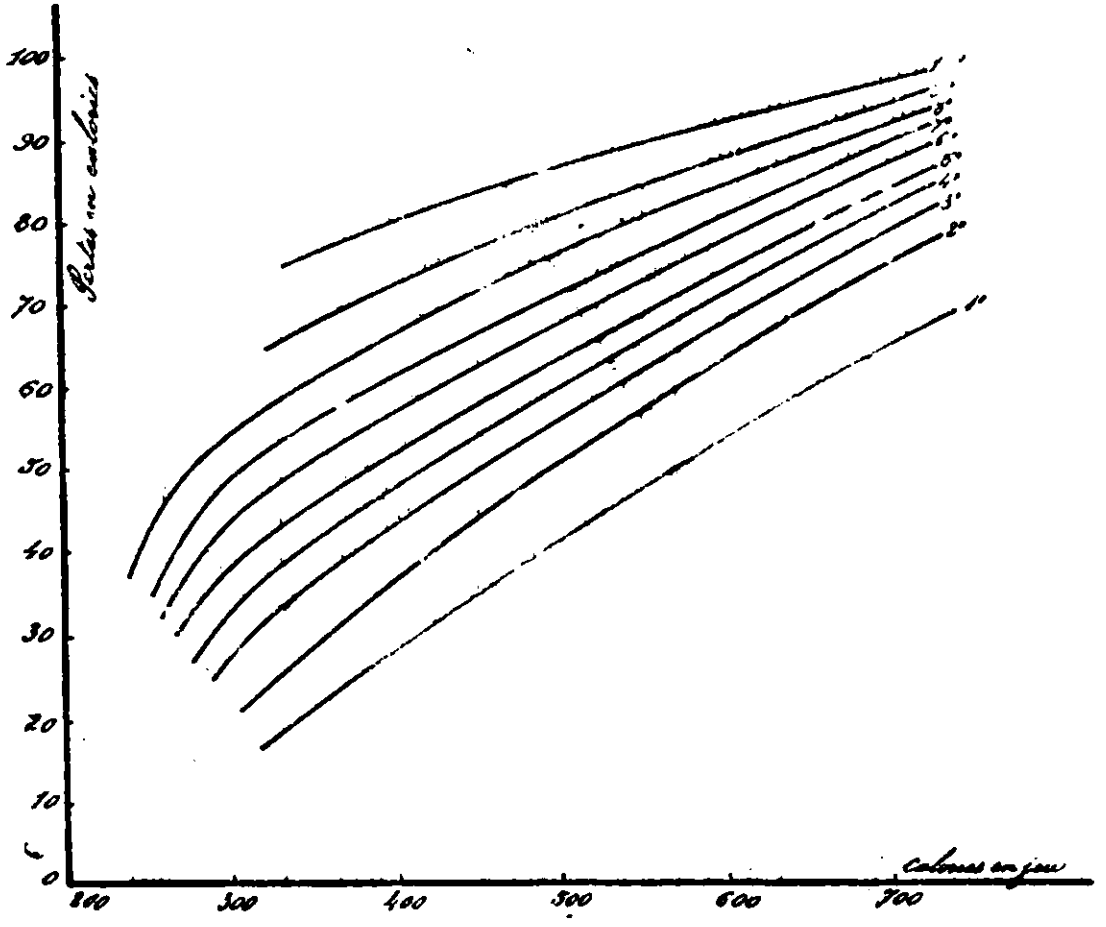


Fig. 3.

Le tableau représenté par la figure 3 indique pour zone favorable aux essais celle qui correspond à l'apport d'au moins 350 calories.

Ceci posé une détermination de chaleur spécifique comporte les opérations suivantes : La température de la salle étant T_0, on place dans le calorimètre un volume d'environ 250 cc. d'acide à la température initiale T_1 ; le courant réglé à une valeur constante comme on l'a vu plus haut, échauffe le liquide en six minutes jusqu'à la température T_2 (en général $T_2 - T_1 = 1°,5$ à $2°,5$). Le tableau précédent fournit pour la quantité de calories apportées par le courant, le terme correctif q, correspondant à la différence de température moyenne $\frac{T_1 + T_2}{2} = T_0$ x étant la chaleur spécifique cherchée, l'apport de chaleur Q_1 se compose de :

$$Q_1 = (Px + E)(T_2 - T_1) + q = Aeit$$

$$x = \frac{Aeit - q - E(T_2 = T_1)}{P(T_2 - T_1)}$$

on verra que la méthode, dont les résultats sont rapportés ci-dessous par ordre chronologique, s'est montrée dès le début de son emploi d'une fidélité et d'une sensibilité parfaites, tout autant que d'un emploi rapide et commode.

CHALEURS SPÉCIFIQUES.

Binaires $SO^4H^2 - H^2O$.

SO^4H^2.	H^2O.	t.	c.	Moyenne à 20°.
10,0	90,0	18°0 20,23 21,00 22,00	0,919 0,915 0,915 0,912	0,916
14,0	86,0	19,05 20,21 21,45 21,30	0,910 0,903 0,900 0,900	0,903
25,0	75,0	19,23 20,21 21,22	0,802 0,800 0,801	0,801
35,0	65,0	19,10 20,00 21,22	0,725 0,721 0,725	0,725

SO^4H^2.	H^2O.	*t*.	*c*.	Moyenne à 20°.
42,0	58,0	19,20 20,00 21,32 22,40	0,670 0,670 0,669 0,663	0,670
64,0	36,0	18,05 19,61 20,30	0,509 0,507 0,506	0,507
78,44	21,5	19,27 20,31 21,29	0,449 0,448 0,448	0,448
85,0	15,0	19,15 20,25 21,00 22,07	0,427 0,426 0,426 0,425	0,426
93,25	6,75	17,80 18,73 20,64	0,376 0,375 0,375	0,375
96,0	4,0	18,00 20,01 21,22 22,00	0,362 0,360 0,360 0,358	0,360
100,0	0,0	19,32 19,99 20,34 21,15 21,57	0,338 0,335 0,335 0,334 0,334	0,335

Binaires NO^3H — H^2O.

NO^3H.	H^2O.	NO^3.	*t*.	*c*.	Moyenne à 20°
10,0	90,0	0,0	18,50 20,15 20,50	0,901 0,900 0,899	0,900

NO^3H.	H^2O.	NO^2.	*t*.	*c*.	Moyenne à 20°.
23,57	76,43	0,0	18,10 20,00 21.20	0,788 0,787 0,786	0,787
40,0	60,0	0,0	18,20 20,10 21,25	0,670 0,670 0,668	0,669
45,87	54,43	0,0	18,00 19,21 20,21	0,666 0,661 0,660	0,662
60,52	39,48	0,0	19,15 20,21 21,30	0,639 0,637 0,635	0,637
70,0	29,30	0,7	19,19 20,04 21,30	0,609 0,610 0,610	0,610
81,8	16,78	1,54	19,15 20,05 21,30 22,00	0,576 0,575 0,575 0,574	0,575
90,33	7,37	2,30	19,21 19,19 21,00 22,00	0,532 0,530 0,529 0,529	0,530
92,15	6,63	4,22	19,27 20,00 21,27	0,500 0,501 0,499	0,500
98,15	0,0	1,85	19,15 20,05 21,20 22,09	0,476 0,475 0,474 0,471	0,475

Binaires NO^3H — SO^4H^2.

SO^4H^2.	NO^3H.	NO^2.	*t*.	*c*.	Moyenne à 20°.
22,0	77,3	1,7	19,21 20,21 22,30	0,429 0,430 0,430	0,430
40,0	58,5	1,5	18,57 20,00 21,22	0,402 0,402 0,401	0,402
55,0	44,2	0,8	19,59 20,30 21,52	0,386 0,385 0,385	0,385
70,0	29,7	0,3	20,50 20,50 20,50	0,369 0,370 0,370	0,370
82,0	17,8	0,2	21,30 22,20 22,00 18,57	0,358 0,357 0,356 0,351	0,354
90,0	9,9	0,1	20,00 22,00 23,03	0,345 0,344 0,344	0,344

Ternaires SO^4H^2 — NO^3H — H^2O.

SO^4H^2.	NO^3H.	H^2O.	NO^2.	*t*.	*c*.	Moyenne à 20°.
45,0	44,50	10,0	0,5	18,00 19,27 20,21 21,20	0,451 0,450 0,452 0,451	0,451
39,90	39,80	19,7	0,3	19,19 21,00 21,80	0,508 0,505 0,506	0,506

SO^4H^2.	NO^3H.	H^2O.	NO^2	*t*.	*c*.	Moyenne à 20°.
30,0	30,0	40,0	0,0	19,20 20,21 21,00 22,07	0,610 0,608 0,607 0,606	0,608
25,0	25,0	50,0	0,0	20,07 20,58 21,15	0,656 0,656 0,655	0,656
19,0	21,0	60,0	0,0	20,15 21,23 22,27	0,701 0,700 0,698	0,700
12,0	12,5	75,5	0,0	20,31 20,51 21,17 21,29	0,829 0,830 0,820 0,819	0,830
7,0	7,25	85,75	0,0	19,00 20,15 21,05 22,13	0,903 0,900 0,900 0,900	0,900
9,60	80,0	9,20	2,20	19,85 20,21 21,15	0,503 0,503 0,502	0,503
30,09	59,30	9,61	1,0	19,17 20,31 21,18	0,468 0,468 0,467	0,468
50,0	40,10	9,62	0,28	19,88 20,15 22,01 23,35	0,447 0,446 0,443 0,443	0,445
70,01	14,08	15,90	0,01	19,21 20,00 21,15	0,445 0,445 0,444	0,445

SO^4H^2.	NO^3H.	H^2O.	NO^2.	*t*.	*c*.	Moyenne à 20°.
10,0	60,10	28,90	1,0	19,21 19,99 21,00	0,605 0.605 0,604	0,605
10,0	40,0	50,0	0,0	19,80 20,01 21,20	0,652 0,656 0,656	0,655
10,0	15,10	74,90	0,0	19,18 20,23 22,00	0,806 0,806 0,804	0,805
40,18	20,0	39,82	0,0	19,29 20,21 23,00	0,586 0,585 0,583	0,585
81,17	10,0	8,83	0,0	19,89 21,00 22,13	0,410 0,409 0,408	0,409
5,01	89,0	4,92	1,07	19,23 20,07 21,05	0,480 0,479 0,479	0,479
70,18	26,89	2,72	0,21	19,80 20,15 21,69	0,398 0,400 0,399	0,399
25,0	69,83	4,39	0,78	19,38 20,21 22,15	0,451 0,452 0,451	0,451

La figure 4 représente les chaleurs spécifiques des mélanges binaires; la figure 5 résume l'ensemble de toutes ces déterminations.

Nous nous proposons d'en utiliser les données pour mesurer les chaleurs de mélange des trois constituants.

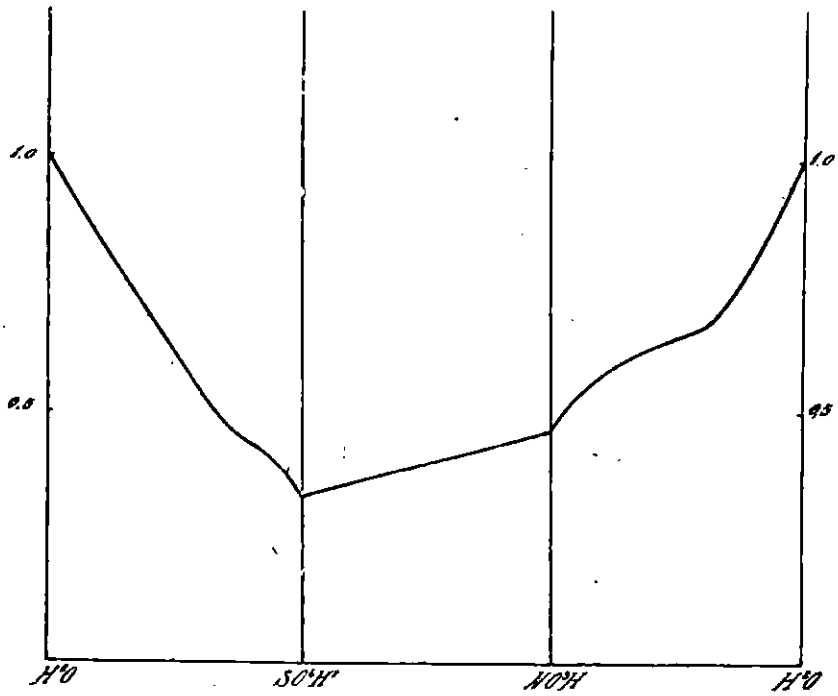

1.0
0.8
1.0
0.5
H²O
SO⁴H²
NO³H
H²O

Fig. 4.

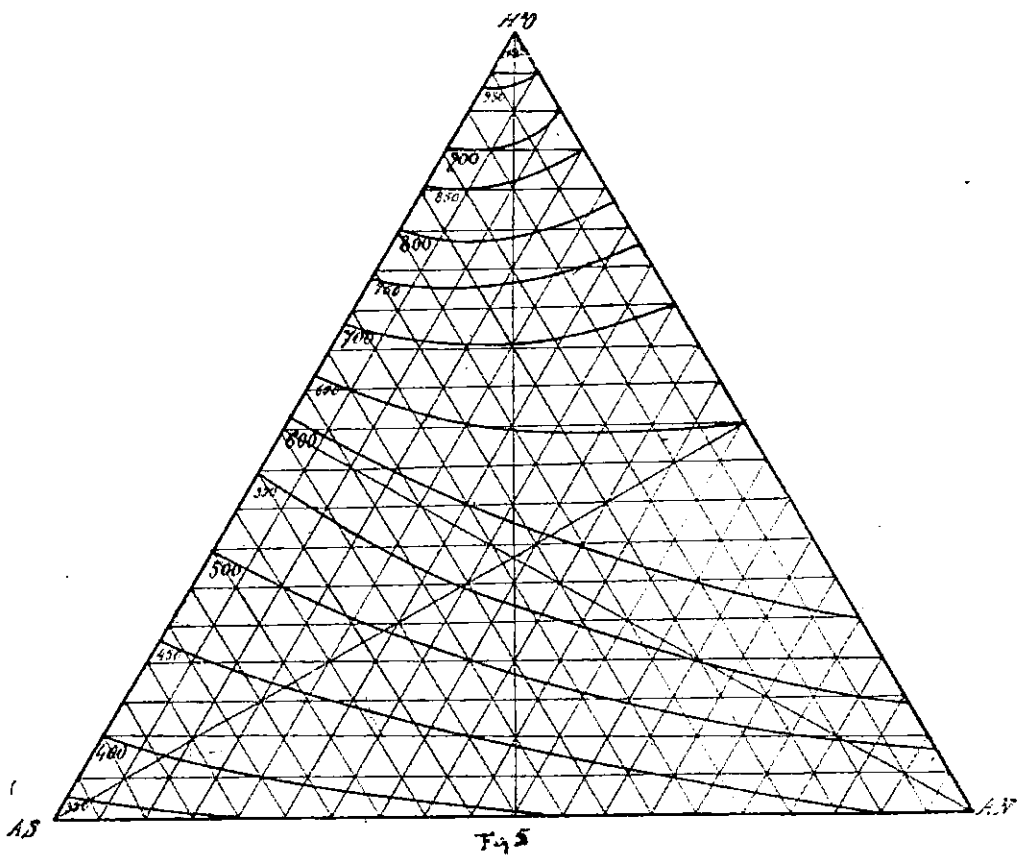

H²O
900
850
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
AS
AV
Fig 5

Fig. 5.

N° 2. — Les facteurs de la diazotation; par M. E. TASSILLY

(13.11.1919)

Quand on fait réagir sur une amine cyclique primaire du nitrite de soude en milieu acide, il se forme un composé diazoïque, mais cette formation peut n'être pas instantanée et la rapidité avec laquelle le maximum est atteint peut varier, soit avec la nature de l'amine, soit avec les conditions expérimentales.

C'est dans le but de rechercher comment les différentes amines se comportent à ce sujet, et aussi pour déterminer l'importance des facteurs intervenant dans la réaction, que nous avons entrepris les recherches dont les premiers résultats que nous rappellerons brièvement ont été communiqués en 1913-1914 à l'Académie des Sciences (1) et dont les résultats nouvellement acquis feront plus particulièrement l'objet du présent mémoire.

I. — *Méthode expérimentale.*

La méthode consiste à mesurer, à l'aide du spectrophotomètre de Ch. Féry, les absorptions produites par une solution de matière colorante oxyazoïque résultant de la copulation d'un composé phénolique avec le diazoïque, les prélèvements étant effectués sur la solution du diazoïque à des temps déterminés à partir du moment où a été faite la diazotation.

Dans tous les cas nous mélangeons à la température de la glace fondante 100 cc. de solution acide d'amine (contenant par litre 1/100 de molécule-gramme de chlorhydrate et 5 cc. de HCl à 36°) et 400 cc. d'une solution de nitrite à $0^{gr},20$ par litre.

Après des temps définis, nous prélevons 10 cc. de la solution du diazoïque ainsi obtenu et nous copulons avec 10 cc. d'une solution sodique de β-naphtolmonosulfonate de soude 2.6 (sel de Schœfler) à 3 gr. de sel et 3 gr. de soude caustique par litre. Après 2 minutes, temps plus que suffisant, nous étendons, suivant les amines étudiées, à 50, 100, 200 ou 400 cc. et nous mesurons l'absorption au spectrophotomètre. Cette mesure est faite dans la région du spectre correspondant au maximum d'absorption.

Les solutions colorées en rouge ou rouge orangé sont examinées dans la région vert bleu du spectre comprise entre les divisions 180 et 200 du micromètre (la raie du sodium étant à la division 50), ces divisions correspondant à $\lambda_1 = 4500$ et $\lambda_2 = 4300$ U. A.

(1) *C. R.*, t. 157, p. 1148; t. 158, p. 335 et 489.

Pour chaque mesure on a fait deux ou trois lectures et l'on a pris la moyenne. En général l'écart entre ces lectures est au plus d'une demi-division de l'appareil.

Voici les résultats obtenus avec l'aniline :

Temps en minutes.	Lectures à partir de la division 33.	Variation à partir de la division 33.	Pourcentages de la réaction par rapport au maximum.
2	38	5	25
15	46	13	65
30	48,3	15,3	76,5
45	50,3	17,3	86,5
60	51,2	18,2	91
90	51,8	18,8	94
120	52,2	19,2	96
300	53	20	100

Le maximum est atteint au bout de 300 minutes.

La diazotation peut être considérée comme une réaction bimoléculaire, à molécules égales entre NO^2H et l'amine.

Si chaque molécule est représentée par 100 et si x représente le nombre de centièmes combinés, on sait qu'on aura l'équation $\frac{dx}{dt} = k(100 - x)^2$, d'où, après intégration et en tenant compte de l'état initial, on tire $k = \frac{1}{t}\frac{x}{100 - x}$ et $x = \frac{100\,t}{k' + t}$ en posant $\frac{1}{k} = k'$.

En prenant pour k le nombre 8 qui représente une moyenne et remplaçant k par sa valeur dans l'équation précédente, on calcule pour chaque valeur de t une valeur correspondante de x.

Comme cette quantité a déjà été déterminée expérimentalement d'autre part, il est facile de faire la comparaison entre les valeurs de x provenant du calcul et les valeurs correspondantes trouvées expérimentalement.

	Temps en minutes.					
	15.	30.	45.	60.	90.	120.
x (valeurs calculées).....	65	78	85	88	92	93
x (valeurs trouvéss).....	65	76,5	86,5	91	94	96

Il y a entre ces nombres une concordance suffisante pour pouvoir admettre que la diazotation est bien dans le cas de l'aniline représentée par l'équation $\frac{dx}{dt} = k(100 - x)^2$.

II. — *Etude de quelques amines.*

La méthode précédente a été appliquée à un certain nombre d'amines cycliques en observant les mêmes conditions expérimentales.

Pour l'aniline on a remarqué que le maximum de diazotation était atteint pratiquement au bout d'une heure, la progression étant ensuite très lente jusqu'à obtention d'une absorption constante au bout de 5 heures.

Avec l'orthotoluidine, l'absorption cesse de croître au bout de 1 h. 45, mais à partir de 1 h. 15 la diazotation devient très lente et l'on peut prendre sans erreur sensible la mesure faite après 1 h. 30 comme représentant le maximum de diazotation.

La diazotation de la paratoluidine suit une marche très régulière. Le maximum est atteint au bout de 5 heures.

La figure I comprend les courbes de diazotation de l'aniline et de deux toluidines. Sur ces courbes les temps exprimés en heures sont portés en abscisses et les ordonnées représentent les différences entre les chiffres lus sur l'appareil et le nombre 33 correspondant au zéro et constituant ainsi le point initial.

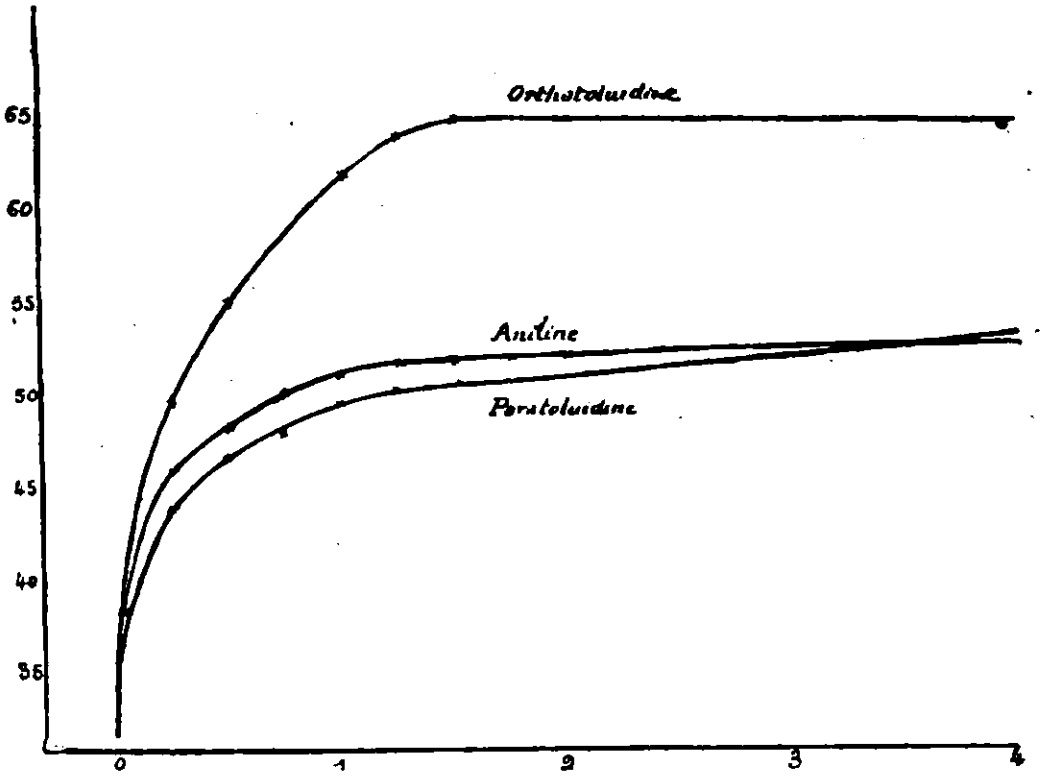


Fig. 1.

Pour la métaxylidine, la diazotation croît rapidement pendant 45 minutes, puis prend à partir de ce moment une allure très lente. Au bout de 3 h. 45 la réaction devient négligeable et la quantité

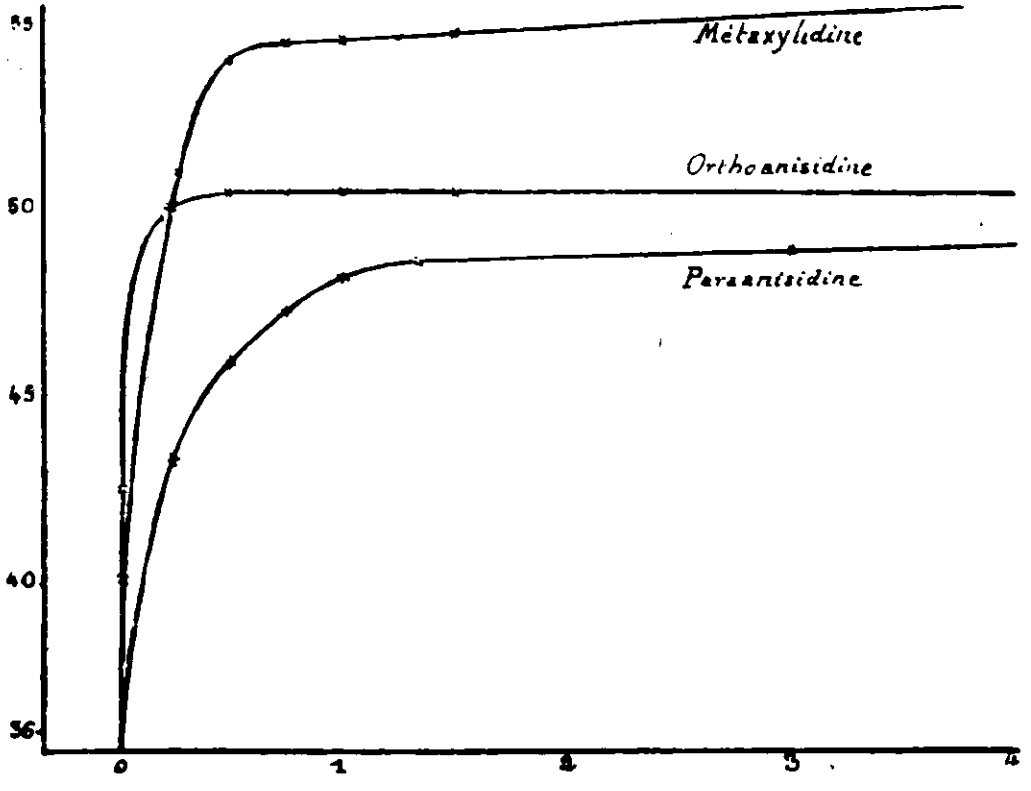


Fig. 2.

de diazoïque formée au bout de ce temps peut être considérée comme un maximum.

Avec la paraanisidine, la diazotation est progressive, et le maximum est atteint en 3 heures ; tandis que pour l'orthoanisidine, la diazotation, très rapide, est achevée au bout de 15 minutes. La figure 2 met ces phénomènes en évidence.

Pour chacune des trois nitranilines, la diazotation peut être considérée comme totale après 15 minutes (*fig.* 3).

Avec la tolidine contenant $2NH^2$, on a employé pour 1 litre 1/200 de molécule-gramme au lieu de 1/100 pour opérer toujours dans des conditions comparables. Notons encore que la plage d'absorption de la matière colorante dérivée est beaucoup plus étendue que dans les cas précédents. Le maximum est atteint au bout de 30 minutes.

Pour l'acide sulfanilique, la diazotation est rapide. On aura l'occasion d'y revenir.

L'étude de l'acide naphtionique, peu soluble, a exigé quelques modifications de détail.

Pour ce corps le maximum de diazotation est atteint au bout de 15 minutes. En persistant on trouve les mêmes nombres et, au

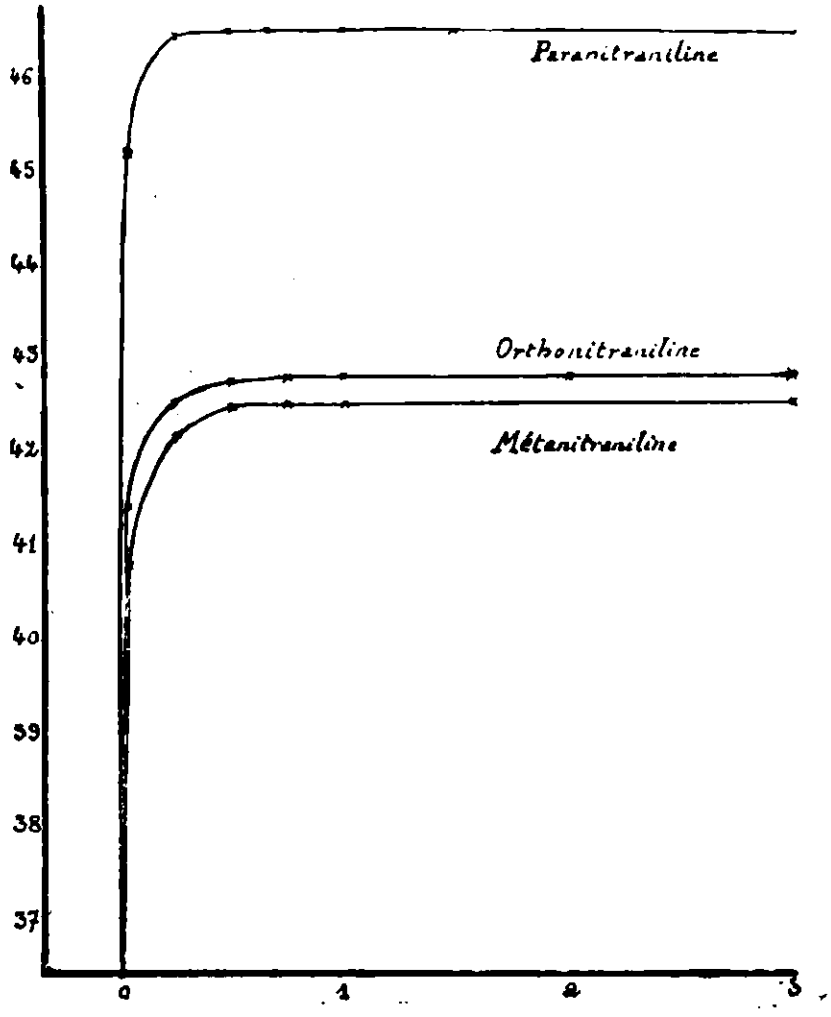


Fig. 3.

bout d'une heure le diazoïque commence à se décomposer.

Voyons maintenant si l'équation

$$\frac{dx}{dt} = k(100 - x)^2$$

est applicable aux amines étudiées ci-dessus.

Paratoluidine.

Au temps $t = 45$: $K = 0,06$ et $K' = 16,6$.

	Temps en minutes.							
	2.	15.	30.	45.	60.	75.	90.	300.
x (valeurs calculées).....	10	47	64	73	78	81	84	94
x (valeurs trouvées).....	18	53	68	73	82	84	85	100

Orthotoluidine.

Au temps $t = 30$: $K = 0,0077$ et $K' = 13$.

	Temps en minutes.					
	2,5.	15.	30.	60.	75.	90.
(valeurs calculées).....	13	53	70	82	85	87
x (valeurs trouvées).....	19	53	70	92	98	100

Métaxylidine.

Au temps $t = 45$: $K = 0,20$ et $K' = 5$.

	Temps en minutes.				
	2.	17.	45.	90.	225.
x (valeurs calculées).....	28	78	90	95	98
x (valeurs trouvées).....	31	80	90	95	100

Paraanisidine.

Au temps $t = 30$: $K = 0,142$ et $K' = 7$.

	Temps en minutes.							
	2.	15.	30.	45.	60.	75.	90.	180.
x (valeurs calculées).....	22	68	81	88	89,5	91	93	96
x (valeurs trouvées).....	23	64	81	88	94	97	98	100

Tolidine.

Au temps $t = 30$: $K = 1,6$ et $K' = 0,62$.

	Temps en minutes.			
	2.	15.	30.	90.
x (valeurs calculées).....	76	96	98	99
x (valeurs trouvées).....	69	93	98	100

Pour ces cinq amines : paratoluidine, orthotoluidine, métaxylidine, paraanisidine et tolidine, la diazotation est sensiblement régie, comme pour l'aniline, par la formule

$$\frac{dx}{dt} = K(100 - x)^2$$

Les quelques divergences qu'on peut constater entre les nombres calculés et les nombres trouvés expérimentalement portent sur les premières mesures où la moindre erreur sur l'appréciation du temps a des conséquences importantes et sur les dernières mesures pour lesquelles la sensibilité de l'appareil peut se trouver en défaut, la coloration devenant de plus en plus intense.

Pour les trois nitranilines la rapidité de la diazotation ne permet d'effectuer qu'un petit nombre de mesures.

En calculant la constante au temps $t = 15$ on peut vérifier la loi au temps $t = 30$; la concordance est satisfaisante.

	Nitranilines		
	Ortho.	Méta.	Para.
x calculé au temps 30.....	99	99	94
x trouvé expérimentalement...	100	99	100

Enfin, la diazotation étant achevée au bout de 15 minutes pour l'acide naphtionique et pour l'acide sulfanilique, il est difficile de tirer des mesures les éléments d'une vérification de la loi.

III. — *Influence de l'acidité.*

Pour étudier l'influence de l'acidité nous avons fait deux séries de mesures relatives à la diazotation du chlorhydrate d'aniline en partant des solutions suivantes.

		Par litre.
A.	Nitrite de soude.....	0gr,4
B.	Chlorhydrate d'aniline	1gr,25
	Acide chlorhydrique.....	5 cc.

Dans le premier essai on a employé :

200 cc. solution A + 200 cc. eau.
50 cc. solution B + 50 cc. eau.

Dans le second essai on a employé :

200 cc. solution A + 200 cc. eau.
50 cc. solution B + 50 HCl à 5 0/0.

Après diazotation et copulation avec le sel de Scheffer on a mesuré les absorptions en fonction du temps.

Temps en minutes et secondes.	Lectures au spectrophotomètre.	
	1er essai.	2e essai.
2,15	41,5	41,5
15	< 51	50,5-51-51
30	53->53	< 53
45	53,5-54-53,5	53,5-54
60	54-54-<54,5	54-54,5

La sensibilité de l'appareil ne permet pas d'établir une diffé-

rence bien nette entre ces deux séries d'expériences, mais il semble qu'en doublant l'acidité de la solution on ne modifie pas le processus de la diazotation tout au moins dans les condition présidant aux réactions.

IV. — *Influence de la concentration et des proportions relatives de nitrite et d'amine.*

Pour étudier l'influence de la concentration sur la diazotation nous avons employé l'acide sulfanilique.

A cet effet on a constitué deux solutions :

La première (solution A) contenant $1^{gr},73$ d'acide sulfanilique, pour 1.000 cc. d'eau c'est-à-dire à la concentration N/100.

La deuxième (solution B) contenant $0^{gr},69 \times 10/9 = 0^{gr},767$ de nitrite de soude, par conséquent à une teneur légèrement supérieure à la concentration N/100.

Trois séries d'essais ont été effectués :

1re Série. On a mélangé :

$$n \text{ cc. de A} + n \text{ cc. de B} + (500 - 2n) \text{ cc. d'eau}$$

ce qui revient à opérer à molécules égales, mais à dilution variable.

2e Série. On a mélangé :

$$\text{N cc. de A} + n \text{ cc. de B} + [500 - (\text{N} + n)] \text{ cc. d'eau}$$

N étant constant on a donné à n diverses valeurs, supérieures ou au moins égales à n de façon à faire varier la proportion de nitrite par rapport à la proportion d'amine, le nitrite étant toujours en excès.

3e Série. On a opéré en faisant n variable mais toujours inférieur à N ce qui revient à effectuer la diazotation en présence d'un excès d'amine.

Toutes les diazotations ont été faites à la température de la glace fondante et les solutions ont été maintenues à cette même température pendant toute la durée des expériences.

La copulation a été faite avec du sel de Scheffer comme dans les expériences précédentes.

Enfin, la solution colorée a été diluée de façon à avoir pour 100 cc. de liquide des quantités de matière colorante permettant de rendre comparables les chiffres résultant des mesures au spectrophotomètre.

1re Série. Quatre diazotations ont été faites en donnant à n les

valeurs 10, 25, 50, 100 et amenant dans chaque cas le volume à 500 cc.

Les prélèvements étant faits à des temps déterminés et la copulation effectuée, la solution colorée était amenée chaque fois au volume V de 50, 100, 200, 400 cc. suivant la valeur correspondante de la prise d'essai initiale.

Les tableaux ci-dessous résument les résultats obtenus, d'ailleurs représentés par un graphique (fig. 4). Chacune des courbes

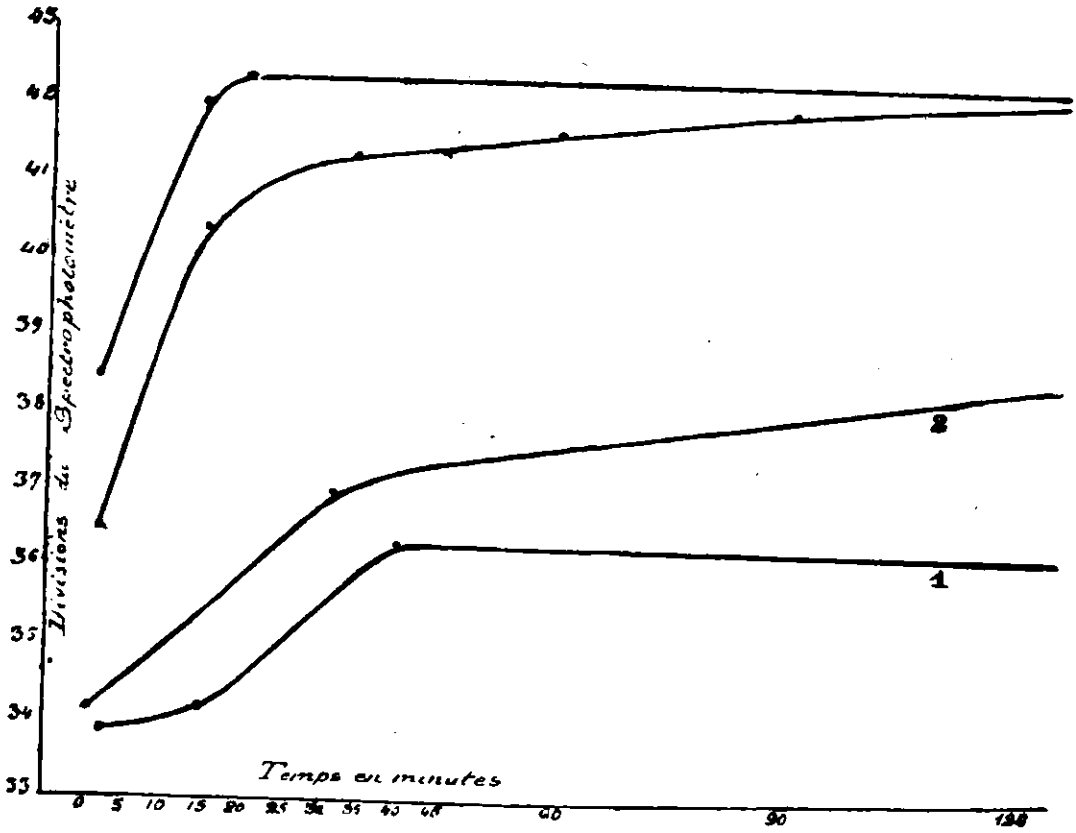


Fig. 4.

(1.2.3.4) correspondant aux conditions expérimentales définies ci-dessus, les temps étant portés en abscisses et les absorptions en ordonnées.

I. $n = 10$, $V = 50$.

2 m. 30 s.	15 m.	40 m.
63,9	43,2	36,3

II. $n = 25$, $V = 100$.

2 m. 10 s.	15 m.	32 m.	45 m.	90 m.
34,2	35,4	37	37,3	38

III. $n = 50$, $V = 200$.

2 m.	15 m.	33 m.	45 m.	60 m.	90 m.
36,5	40,4	41,3	41,4	41,7	42

IV. $n = 100$, $V = 400$.

2 m.	10 m.	20 m.	34 m.	45 m.	60 m.	100 m.
38,5	41,6	43,3	42,3	42,3	42,3	42,3

On remarque que la diazotation est plus rapide quand les solutions sont plus concentrées.

Dans l'essai IV le maximum est atteint au bout de 20 minutes, alors que dans l'essai III il a fallu 1 h. 30.

La concentration joue donc un rôle assez important au moins dans les limites de nos conditions expérimentales.

Il convient de faire remarquer que pour l'étude de la vitesse de formation des composés diazoïques on a employé des concentrations voisines de celles correspondant à l'essai IV.

Si l'on augmente la concentration on est rapidement limité, pour un grand nombre d'amines, par l'insolubilité du diazoïque à basse température.

2e Série. Le volume de la solution d'amine N étant constant et égal à 25 on a diazoté avec un volume de solution de nitrite variable mais supérieur ou au moins égal à N.

Après copulation on étendait à 100 cc. avant de mesurer l'absorption :

I. $N = 25$, $n = 25$.

Ces conditions expérimentales correspondent à celles du 2e essai de la 1re série.

II. $N = 25$, $n = 50$.

2 m.	16 m.	30 m.	50 m.	60 m.	120 m.
34,6	37,6	39,1	40,1	40,1	40,1

III. $N = 25$, $n = 100$.

2 m. 15 s.	15 m.	30 m.	45 m.	60 m.	90 m.
37	39,3	40,1	40,1	40,2	40,2

IV. $N = 25$, $n = 150$.

2 m.	12 m.	20 m.	30 m.	45 m.	60 m.	75 m.
39	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2

V. N = 25, n = 200.

2 m.	12 m.	32 m.	42. m	60 m.	75 m.
39,5	40,3	40,3	40,3	40,3	40,3

VI. N = 25, n = 400.

2 m. 15 s.	6 m.	15 m.	30 m.	45 m.	60 m.	90 m.
39,5	40,3	40,3	40,3	40,3	40,3	40,3

Il résulte de ces mesures que la diazotation est favorisée par un excès de nitrite.

Le maximum est atteint au bout de 12 minutes (essais IV et V) et même au bout de 6 minutes (essai VI) tandis que la limite n'est obtenue pour des concentrations plus faibles en nitrites (essais II et III) qu'au bout de 45 minutes environ.

Ces faits sont nettement caractérisés par le graphique représentatif des mesures (fig. 5).

On constate qu'à partir d'une certaine proportion de nitrite (essai IV n = 150) il n'y a plus intérêt à en augmenter la dose.

3e Série. Le volume de la solution d'amine N étant constant on diazote en employant des volumes variables n de nitrite de soude inférieurs et au plus égaux à N. Suivant la proportion de nitrite

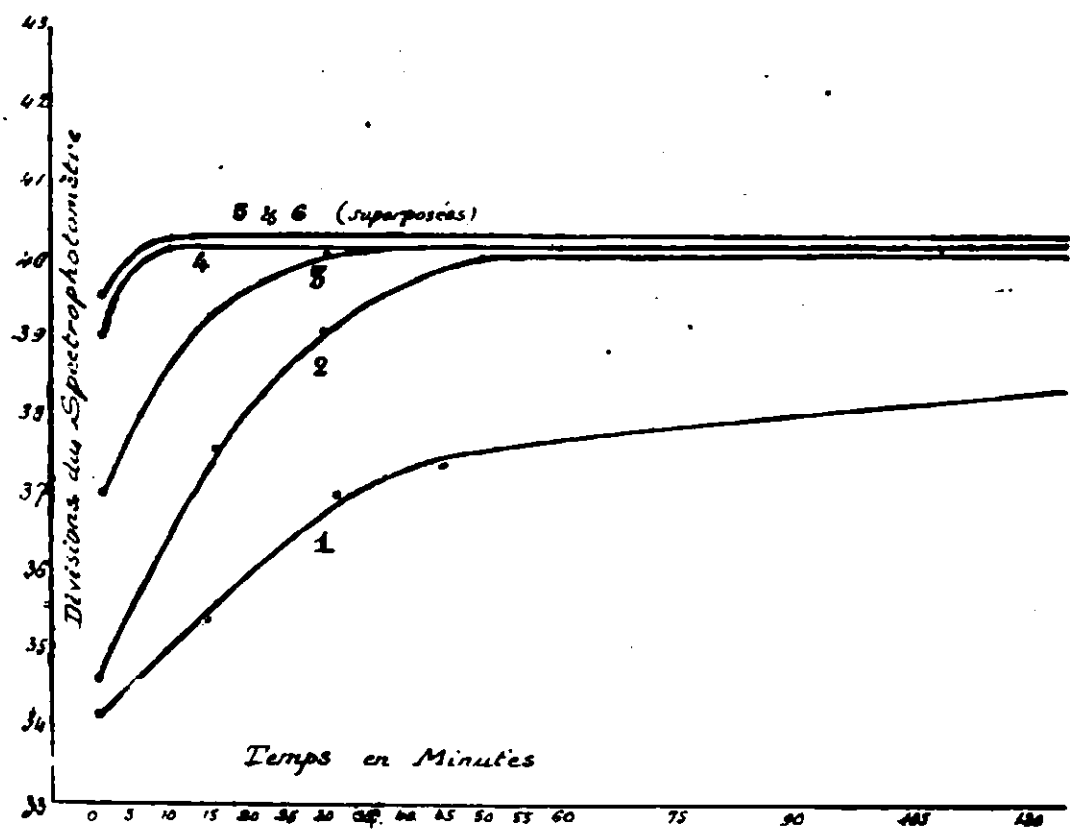


Fig. 5.

mise en réaction on dilue plus ou moins après copulation de manière à avoir au point de vue absorption des résultats comparables.

I. N = 100, n = 100.

Ces conditions expérimentales sont celles de l'essai IV de la 1re série.

II. N = 100, n = 50, V = 200.

2 m.	10 m.	20 m.	35 m.	45 m.	60 m.	90 m.
39,4	43,5	43,8	43,8	43,8	43,8	43,8

III. N = 100, n = 25, V = 100.

2 m.	10 m.	20 m.	30 m.	45 m.	60 m.	75 m.	90 m.
37,8	40,8	41,9	42	42,1	42,1	42,1	42,1

Le maximum est atteint dans les essais II et III au bout de 20 minutes environ, cela tient vraisemblablement à ce que l'acide nitreux est plus rapidement utilisé en présence d'un excès d'amine. La diminution de la proportion de nitrite exerce une légère action retardatrice dans la diazotation d'une quantité constante d'amine.

V. — *Stabilité des diazoïques.*

Si la méthode spectrophotométrique permet de déterminer les conditions de formation des composés diazoïques elle permet également de préciser leur degré de stabilité en fonction du temps et de la température.

Sans avoir entrepris d'étude systématique à ce sujet nous croyons devoir signaler quelques résultats obtenus au cours de nos expériences et qui montrent suffisamment le parti que l'on peut en tirer à ce point de vue.

I. *Aniline.* — Au bout d'une heure on a pratiquement atteint le maximum de diazotation (51,2) la progression est ensuite très lente jusqu'à obtention d'une absorption constante (53) au bout de 5 heures. Si l'on maintient à zéro degré la solution du diazoïque, l'absorption de la matière colorante qui en dérive est encore la même 43 heures après mais, si on laisse la température s'élever on trouve à 13°, 97 heures après le début de l'expérience, 41,5 pour le pouvoir absorbant et après 127 heures, 35,5 à la température de 15°.

II. *Orthotoluidine.* — Le maximum de diazotation est obtenu

pratiquement au bout de 1 h. 15 (64) et théoriquement au bout de 1 h. 45 (64.5).

Au bout de 24 heures, la solution étant maintenue à zéro, on ne constate pas de variation dans le pouvoir absorbant.

Après 48 heures on a, en laissant la solution revenir à la température ambiante, 55 à 10° et après 72 heures, 38,5, ce qui indique une décomposition notable.

III. *Paratoluidine.* — La vitesse de diazotation est faible, le maximum est atteint au bout de 5 heures pour 53,3.

Après 23 heures, on trouve sensiblement le même chiffre 53,8.

Si on laisse revenir à la température ordinaire, on constate pour ce diazoïque une stabilité remarquable. C'est ainsi que les mesures donnent :

Au bout de 48 heures à 10°.....	53,8
Au bout de 72 heures à 13°,5.....	53,8
Au bout de 96 heures à 15°.....	53,2

IV. *Métaxylidine.* — Le maximum est atteint au bout de 4 h. 15 avec 55,9. Le diazoïque est assez sensible; à zéro, la mesure donne 56 au bout de 6 heures, soit 1 h. 3/4 après l'obtention du maximum. Au bout de 22 h. 45 à 10° on trouve 51,2 et après 48 heures, 48,8 à 16°.

A 100°, l'absorption est nulle par suite de la destruction totale du diazoïque.

V. *Orthoanisidine.* — Le maximum est atteint en 15 minutes avec 50,2. Au bout de 5 heures, maintenu à zéro le diazoïque s'est conservé intégralement. On laisse la température s'élever et 24 heures après le début de l'expérience une lecture à l'appareil donne le chiffre 50 très voisin du maximum.

Le diazoïque est porté une 1/2 heure à 50°, on trouve 47,2 puis une 1/2 heure à 60° et l'on trouve 46. En résumé le diazoïque de l'orthoauisidine est caractérisé par une formation rapide et une grande stabilité.

Paraanisidine. — La diazotation est progressive, le maximum est atteint au bout de 3 heures avec le chiffre 49.

En laissant remonter la température, on trouve 16 heures plus tard, à 10°, une légère augmentation avec le chiffre 51,2 qui se maintient constant au bout de 43 heures à 13° et au bout de 69 heures à 17°.

En élevant davantage la température la proportion de diazoïque fléchit et l'on trouve pour les lectures faites à l'appareil : 50,8

après 1/2 heure à 40°; 50,2 après une 1/2 heure à 50° enfin 50 après une 1/2 heure à 60°.

La paraanisidine est donc caractérisée par une diazotation lente conduisant à un diazoïque très stable.

En diazotant à la température ordinaire on augmenterait vraisemblablement la vitesse de diazotation.

Nitranilines. — Pour chacune des 3 nitranilines, la diazotation est totale après 30 minutes. 5 heures après on ne constate aucune décomposition des diazoïqnes maintenus en solution à zéro degré.

En laissant la température s'élever, on trouve après 24 heures, à 15°, la même fixité.

Si l'on chauffe 2 heures à 60°, il y a un léger fléchissement pour les diazos de l'orthonitraniline (42,7 à 41,5) et de la métanitraniline (42,5 à 42,2) tandis que le diazo de paranitraniline se conserve intégralement (46,4).

En chauffant 2 heures à 80° ce dernier se décompose tandis que les 2 précédents subissent un nouveau fléchissement indiqué par les lectures (37,5 pour l'ortho et 37,7 pour la méta) faites à l'appareil, mais en prolongeant le chauffage à 80° on produit également la décomposition.

Tolidine. — Le maximum (49) est atteint au bout de 30 minutes et se maintient 1 heure après.

En laissant remonter la température, on trouve au bout de 20 heures, 48,5 à 18°.

Le diazo est fragile et se décompose dès qu'on chauffe. On trouve 41 après avoir porté une 1/2 heure à 50°. En portant la température à 80°, on provoque la décomposition totale.

Acide sulfanilique. — La diazotation est rapide, le maximum (46,7) est atteint en quelques minutes et le diazoïque formé est stable. Au bout de 6 h. 30 on ne constate aucune décomposition.

En laissant remonter la température, on observe la même fixité après 23 heures, à 18°.

Conclusions.

En résumé l'emploi du spectrophotomètre de Ch. Féry nous a permis d'étudier dans toutes ses phases le processus de diazotation d'un certain nombre d'amines.

Les résultats obtenus au cours de ces recherches peuvent être résumés ainsi qu'il suit :

1° La diazotation peut être considérée comme une réaction

bimoléculaire à molécules égales dont l'expression analytique est :

$$\frac{dx}{dt} = K(100 - x)^2$$

2° En doublant l'acidité de la solution on ne modifie pas le processus de diazotation de l'aniline.

3° La diazotation de l'acide sulfanilique est plus rapide quand on augmente la concentration des solutions réagissantes;

4° La diazotation de l'acide sulfanilique est favorisee par un excès de nitrite;

5° La méthode permet de préciser le degré de stabilité d'un composé diazoïque en fonction du temps et de la température.

N° 3. — Note sur une réaction de l'anhydrotellurate de potassium ; par M. P. HULOT.

(2.11.1919)

Lorsqu'on prépare l'acide tellurique, on produit d'abord le tellurate de potassium par fusion du tellure, de l'acide tellureux ou des tellurites alcalins, avec le nitrate de potasse. On devrait théoriquement obtenir la transformation totale en tellurate de potasse, mais si l'on chauffe jusqu'à fusion complète et qu'on lessive à l'eau bouillante, la masse obtenue, le tellurate de potassium, se dissout et il reste une poudre insoluble non seulement dans l'eau mais dans les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. Ce produit constitue l'anhydrotellurate de potassium $Te^4O^{13}K^2$.

Le tellure qui entre dans sa composition diminue le rendement de la réaction en tellurate de potasse, mais on peut retrouver la totalité de ce tellure combiné par une réduction au moyen de l'hydrogène naissant. L'anhydrotellurate de potassium est mis en suspension dans de l'eau contenant 1/3 de son volume d'acide chlorhydrique et on y ajoute quelques fragments de zinc. La coloration blanchâtre du sel insoluble disparaît peu à peu et fait place à une poudre noir foncé.

Cette poudre est formée de tellure pulvérulent pur. La liqueur séparée ne contient que du chlorure de potassium et du chlorure de zinc et ne donne pas la réaction du tellure. L'anhydrotellurate de sodium se comporte de façon identique.

Ce procédé est applicable au traitement des minerais de tellure. Ce traitement pourrait être entièrement fait par voie humide, sans pertes de tellure.

N° 4. — Sur le mode de décomposition pyrogénée, à haute température, de l'éthanal, de la métaldéhyde, de l'éthanol ; par Mlle Eglantine PEYTRAL.

(2.11.1919)

On a montré (*C. R.*, p. 703, t. 165) comment, dans la décomposition pyrogénée brusque du méthanol, à haute température, la molécule de ce corps se déforme le moins possible. On va s'appliquer aujourd'hui à montrer qu'il en est de même dans les décompositions de l'éthanal, de la métaldéhyde, de l'éthanol, provoquées et étudiées de la même façon que la précédente.

Ethanal.

Lorsque l'éthanal se décompose, à haute température et dans un temps très court, les mélanges gazeux obtenus consistent en oxyde de carbone, méthane, hydrogène, éthylène, acétylène, traces de vapeurs de benzine. Ces différents produits de décomposition peuvent prendre naissance selon des réactions différant d'ordre et de nature. On a cherché à déterminer cet ordre et cette nature en « joignant à la connaissance de la masse des corps ayant pris naissance, celle des coefficients de réaction du système au bout d'un temps très court ».

Un tableau a été dressé sur lequel, pour chaque expérience, sont consignées les masses des différents produits de décomposition énumérés plus haut. L'examen de ce tableau montre que, dans la décomposition de l'éthanal, la totalité de l'oxygène de l'aldéhyde se retrouve à l'état d'oxyde de carbone. La molécule d'éthanal se décompose donc en oxyde de carbone et en d'autres molécules contenant la même masse de carbone que celle renfermée dans l'oxyde de carbone formé.

Pour établir l'ordre dans lequel se produisent les différentes réactions, simultanées ou successives, de la décomposition, on a dressé le tableau suivant où N désigne le nombre moyen de mo-

Expériences.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N.....	28.7	9.6	9.8	9.4	9.7	9.9	10.0	9.2	9.4	4.0
n.....	4.10	0.66	0.49	0.32	0.28	0.27	0.26	0.17	0.16	0.06
x.....	0.35	0.95	0.92	0.92	0.92	0.91	0.93	0.91	0.91	?

lécules milligrammes ayant traversé le tube en platine, *n* ce

nombre moyen par unité de temps, x le coefficient de décomposition calculé en prenant le rapport de l'aldéhyde décomposée à la somme de l'aldéhyde décomposée et de l'aldéhyde libre dans chaque expérience.

Sauf dans les cas où la vitesse de passage du gaz est très grande, et, par suite, la durée de réaction très petite, le coefficient de décomposition tend rapidement à devenir égal à l'unité (1).

Ce tableau s'accorde avec les données résultant de l'étude des produits de la décomposition pour montrer que, pour des vitesses de passage variant entre 4.10 et 0.16, les gaz dominants à la sortie du tube sont CO et CH^4.

Donc la réaction primaire dominante de la décomposition est celle-ci :

$$(1) \qquad CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} = CO + CH^4$$

D'autre part, le rapport du volume d'éthylène à celui du méthane est sensiblement indépendant du temps : Il varie de 0.1 à 0.2 lorsque la vitesse de passage du gaz varie de 26 à 1. L'éthylène prend donc naissance dans une réaction de même ordre que la réaction (1), c'est-à-dire que l'on a les deux réactions primaires simultanées :

$$(1) \qquad CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} = CO + CH^4$$

$$(2) \qquad 2CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} = 2CO + C^2H^4 + 2H^2$$

Contrairement au précédent, le rapport du volume d'acétylène à celui des gaz absorbables par H^2SO^4 augmente, en moyenne, avec la durée de chauffage, c'est-à-dire lorsque n diminue. Sa formation n'est donc pas simultanée des réactions (1) et (2). Il provient d'une réaction secondaire : décomposition du CH^4 et du C^2H^4 avec perte d'hydrogène.

La benzine ne se trouve en quantités appréciables dans les produits de décomposition que lorsque la vitesse de passage est très faible. Elle provient de la polymérisation de C^2H^2 : donc réaction tertiaire.

Toujours lorsque la durée de chauffe est très grande, il peut

(1) Ce fait est dû à la valeur élevée des constantes de vitesse des décompositions qui se produisent à la haute température de ces pyrogénations.

encore y avoir formation de carbures très condensés et de graphite correspondant nécessairement à la formation simultanée d'hydrogène libre, ainsi que le confirme l'expérience 10 où la proportion d'H dans le gaz est quatre fois plus grande que dans l'expérience 1, tandis que la quantité de méthane s'y trouve réduite de moitié.

Donc l'éthanal gazeux, soumis brusquement à l'action d'une température très élevée, se scinde presque uniquement en CO et CH^4, c'est-à-dire que sa molécule se décompose de telle façon que les liaisons atomiques des groupements qui la constituent ne subissent que les moindres déformations possibles.

Métaldéhyde.

Les produits de décomposition sont : CO, CH^4, H^2, C^2H^4, C^2H^2, c'est-à-dire les mêmes que ceux obtenus avec l'éthanal. Dans l'eau de la cuve servant à recueillir les gaz se trouve de l'éthanal provenant de la dépolymérisation de la métaldéhyde, et que l'on dose à l'aide du réactif argentique des aldéhydes (1).

Les proportions de chacun de ces gaz pour chaque expérience ont été consignées sur un tableau, comme précédemment. Ce tableau nous a permis d'établir le suivant :

Expériences		1	2	3	4	5	6
		gr	gr	gr	gr	gr	gr
Méthaldéhyde vaporisée.	C	0,174	0,189	0,180	0,147	0,144	0,138
	H	0,029	0,032	0,030	0,025	0,024	0,023
	O	0,117	0,127	0,120	0,098	0,096	0,092
Éthanal non décomposé et gaz.	C	0,148	0,157	0,158	0,142	0,137	0,130
	H	0,024	0,026	0,026	0,024	0,023	0,022
	O	0,107	0,113	0,108	0,100	0,100	0,091

On voit que, pour les expériences 4, 5, 6, les masses d'hydrogène et d'oxygène de la métaldéhyde vaporisée et celles de l'éthanal non décomposé et des gaz concordent bien : ces expériences correspondent à de faibles vitesses de passage des gaz. Pour les expériences 1, 2, 3, où la vitesse de passage a été plus grande — trois à quatre fois — ces nombres ne concordent plus, les différences sont environ dans les rapports de C^2, H^4 et O.

On en conclut que, dans le cas où la vitesse de passage est très grande, une fraction des vapeurs de métaldéhyde ne se dissocie

(1) La métaldéhyde ne réduit pas le réactif argentique des aldéhydes.

pas en éthanal et se trouve seulement entraînée avec les gaz dans l'eau de la cuve.

De la même façon que pour l'éthanal, le tableau suivant a été établi :

Expériences.....	1	2	3	4	5	6
N.....	10.5	11.0	10.7	9.6	9.6	9.0
n.....	1.31	1.10	1.07	0.37	0.31	0.28
x.....	0.95 ?	0.90	0.91	0.94	0.95	0.94

Ce tableau, avec les données précédentes, conduit à ceci : que les vapeurs de métaldéhyde soumises brusquement à l'action d'une température élevée, commencent par se dissocier en donnant de l'éthanal, lequel se décompose ensuite en donnant principalement du méthane et de l'oxyde de carbone, en même temps qu'une fraction bien moindre d'aldéhyde se décompose en oxyde de carbone, éthylène et hydrogène.

Ethanol.

Produits de décomposition : CO, CH^4, H^2, C^2H^4, H^2O, C^2H^2, traces de C^6H^6, éthanal libre dans l'eau de la cuve.

On dresse toujours le même tableau permettant de juger des masses de ces différents produits pour chaque expérience. L'examen de ce tableau montre immédiatement qu'il y a toujours, dans la décomposition pyrogénée brusque de l'éthanol, formation d'éthanal qui se décompose ensuite, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Il faut montrer que l'éthanal est dû à la décomposition primaire de l'éthanol et que CO, CH^4... proviennent de la décomposition de l'éthanal d'abord formé.

Pour cela, on dresse le tableau suivant, dans lequel N, n. x ont les mêmes significations que précédemment et où, de plus, on désigne par « x calculé » les valeurs du coefficient de réaction x calculées à l'aide de l'expression $x = \frac{1-e^{-\frac{1,38}{n}}}{1,43}$ (1).

(1) Dans cette expression, l'unité de temps correspond à $n = 1$; cette unité vaut environ 5 millièmes de seconde. Pour établir cette expression, on a supposé, comme on le montrera plus loin, que, dans la décomposition primaire, les 7/10 de l'alcool sont décomposés en aldéhyde et hydrogène.

Expériences.....	1	2	3	4	5	6	7
N.....	14.7	13.9	11.3	12.7	13.5	9.7	9.1
n.....	1.13	1.03	1.00	0.91	0.84	0.73	0.61
x.....	0.44	0.47	0.53	0.55	0.49	0.69	0.72
x calculé.....	0.49	0.51	0.52	0.55	0.56	0.60	0.63

Les valeurs de x trouvées et calculées sont voisines : la décomposition de l'éthanol, qui donne naissance à l'éthanal, est donc bien une réaction monomoléculaire non limitée dans les conditions où elle se produit :

$$(1) \qquad CH^3CH^2OH = CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + H^2$$

Une fraction de l'aldéhyde ainsi formée, — fraction d'autant plus grande que n est plus petit, c'est-à-dire que les gaz passent plus lentement dans le tube chauffé — se décompose ensuite. Cette décomposition se fait — on l'a vu plus haut — conformément aux deux réactions simultanées :

$$(2) \qquad CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} = CO + CH^4$$

$$(3) \qquad 2CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} = 2CO + C^2H^4 + 2H^2$$

L'éthylène obtenu selon la réaction (3) ne représente qu'une très faible partie des gaz absorbables par l'acide sulfurique. Ceux-ci occupent 18 volumes, 4 pour un volume de CO égal à 25.7 alors que, dans la décomposition de l'éthanal, le volume d'éthylène corpondant à 25 vol. 7 de CO est de 2,4, d'après les expériences faites sur cette aldéhyde.

Il se forme donc de l'éthylène dans la décomposition de l'éthanol, sans que ce gaz soit accompagné de CO, c'est-à-dire qu'il se produit une déshydratation de l'alcool :

$$(4) \qquad CH^3CH^2OH = C^2H^4 + H^2O$$

Les deux réactions primaires (1) et (4) se produisent donc dans la décomposition pyrogénée brusque de l'éthanol. Les calculs indiquent que, car 10 molécules environ d'alcool qui se décomposent spontanément, 7 le font suivant l'équation (1) et 3 seulement

d'après l'équation (4), c'est-à-dire que la réaction prépondérante est celle qui se fait avec la moindre déformation des liaisons primitives des atomes de la molécule qui se décompose.

N° 5. — Sur les formiates de méthyle chlorés industriels et leur analyse ; par M. Marcel DELÉPINE.

(28.11.1919)

En soumettant le chloroformiate de méthyle $Cl.CO.OCH^3$ à l'action du chlore sous l'influence de la lumière solaire, Hentschel (1) obtint diverses combinaisons : ainsi, une chloruration poussée à la limite conduisit au chloroformiate perchloré $Cl.CO.OCCl^3$, bouillant à 127°,5-128°, tandis qu'à un degré moindre elle fournit, entre autres, un liquide incolore, de densité 1.48 à 14°, bouillant à 108-109°, contenant 60.7 0/0 de chlore, qui correspond à la formule $C^4H^3Cl^5O^4$ qui lui fut assignée par Hentschel.

Les propriétés déjà suffocantes du chloroformiate de méthyle s'exagèrent dans ses dérivés chlorés, au point que ceux-ci figurèrent parmi les gaz asphyxiants lancés par les Allemands. D'après les recherches de M. Kling, les Allemands envoyèrent d'abord des produits de 58-59 0/0 de chlore, voisins du composé $C^4H^3Cl^5O^4$ de Hentschel, puis à 70-71 0/0 de chlore, très voisins du formiate de méthyle perchloré.

Lorsque nos industriels eurent à fabriquer de semblables produits, comme ils n'avaient pas à leur disposition l'oxychlorure de carbone nécessaire à la préparation du chloroformiate, ils partirent du formiate de méthyle qu'ils soumirent à l'action du chlore sous l'influence de la lumière électrique, dans des conditions qui devaient conduire aux dérivés contenant de 55 à 60 0/0 de chlore. Ces produits ont présenté diverses singularités dont je ne retiendrai que les points essentiels.

Tout d'abord, il est arrivé que certains lots présentaient la propriété de se décomposer spontanément, plus ou moins, en émettant des gaz en abondance telle que la solidité des récipients pouvait n'y pas résister ; cette décomposition était infiniment plus rapide dans des tonneaux de fer que dans des touries de verre. En gros, les gaz contenaient toujours de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique, en proportions variables avec le moment de la prise ; la décomposition était accélérée, de beaucoup, par la présence de fer oxydé, par l'addition d'oxyde

(1) W. HENTSCHEL, *Journ. f. prakt. Ch.* 1887, (2), t. 36, p. 99.

ferrique, de chlorure ferrique, de chlorure de titane, même à doses minimes.

La décomposabilité des dérivés du formiate de méthyle opposée à la plus grande stabilité de ceux du chloroformiate, la constatation faite à plusieurs reprises sur les échantillons les moins stables en présence de fer rouillé que le gaz dégagé pouvait, à un moment donné, n'être composé presque exclusivement que d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique à volumes égaux, alors que le fer bien décapé était sans action, m'ont conduit à cette hypothèse que la substance facilement décomposable des produits industriels devait être le formiate de méthyle bichloré $H.CO.OCHCl^2$.

En effet, on peut admettre que des traces d'eau (ou d'oxyde ferrique) donnent l'anhydride formique instable, décomposable en oxyde de carbone et eau :

$$H.CO.O.CCl^2H + H^2O = H.CO.O.CO.H + 2ClH$$

$$H.CO.O.CO.H = 2CO + H^2O$$

Il y aura donc volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique ; l'eau régénérée continuera indéfiniment la réaction, le chlorure ferrique formé servant de catalyseur, car des doses de l'ordre des millièmes provoquent une décomposition rapide ; l'eau agit aussi à la longue, même en petite quantité, et comme il est impossible d'en éviter des traces avec ces produits, les gaz se forment inévitablement. La réaction précédente ne se produira naturellement pas avec les chloroformiates.

Par contre, ceux-ci peuvent se décomposer suivant un autre mode, s'il y a de plus fortes quantités de chlorure ferrique (anhydre) ou si l'on ajoute du chlorure de titane : ils donnent du gaz carbonique et un dérivé halogéné du méthane. Dans ce cas, les réactions sont du même ordre que celles observées par Hentschel (1) avec le chlorure d'aluminium qui décompose catalytiquement les chloroformiates, d'après des réactions telles que :

$$Cl.CO.O.CH^2Cl = CO^2 + CH^2Cl^2$$

$$Cl.CO.O.CHCl^2 = CO^2 + CHCl^3$$

Hentschel (premier mémoire) a indiqué que l'eau ou les alcalis décomposent la substance à laquelle il attribuait la formule $C^4H^3Cl^5O^4$, de telle façon que l'on obtenait environ un quart du carbone sous forme d'oxyde de carbone, un autre quart comme

(1) W. Hentschel, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1887, (2), t. 36, p. 305.

aldéhyde formique et la moitié comme acide carbonique; on est, à mon avis, en droit de supposer que cette substance est un mélange, difficile à scinder par fractionnement, de chloroformiates de méthyle mono- et bichlorés dont les décompositions respectives ont lieu suivant les réactions :

$$Cl.CO.OCH^2Cl + H^2O = 2ClH + CO^2 + CH^2O$$

$$Cl.CO.OCHCl^2 + H^2O = 3ClH + CO^2 + CO$$

On voit, d'après cela, que l'oxyde de carbone est caractéristique du groupement $-O.CHCl^2$ et l'aldéhyde formique, du groupement $-O.CH^2Cl$.

Il y avait lieu de supposer que les formiates de méthyle chlorés subiraient, par hydrolyse alcaline, des décompositions analogues, mais que l'acide carbonique des équations précédentes serait remplacé par de l'acide formique; exemple :

$$H.CO.OCH^2Cl + H^2O = H.CO.OH + CH^2O + ClH$$

Il était donc intéressant de vérifier si, réellement, les dérivés chlorés préparés avec le formiate de méthyle avaient encore de l'hydrogène du HC, non substitué par le chlore, et si cette particularité correspondrait à leur plus grande instabilité. De là, des recherches sur les meilleurs moyens de doser les divers produits de décomposition et, notamment, l'aldéhyde formique et l'acide formique formés simultanément.

Pour atteindre ce but, il n'y a eu qu'à coordonner des procédés plus ou moins semblables employés déjà séparément et d'en établir le détail exactement, des centaines de dosages étant en vue.

Le dosage de l'aldéhyde formique se fait avec une très grande exactitude, comme on le sait, par la méthode de Romijin (1) qui consiste à transformer l'aldéhyde en formiate par l'iode en milieu alcalin, puis à déterminer l'excès d'iode non utilisé par un titrage à l'hyposulfite en milieu acide. L'iode utilisé correspond à l'addition d'un atome d'oxygène :

$$CH^2O + I^2 + 3NaOH = CHO^2K + 3IK + 2H^2O$$

S'il y a du formiate préexistant, il est évident qu'il ne géne pas.

On sait, d'un autre côté, par les expériences de Péan-de-Saint-Gilles (2) que le permanganate en milieu alcalin oxyde les formiates en carbonates. Péan-de-Saint-Gilles se servait de sulfate ferreux pour dissoudre l'oxyde de manganèse formé dans la

(1) G. Romijin, *Zeit. anal. Ch.*, 1897, t. 36, p. 18.
(2) L. Péan de St-Gilles, *Ann. Chim. Phys.* 1859, (3), t. 55, p. 374.

réaction; on peut, comme l'a indiqué Jones (1) se servir d'acide oxalique. L'action oxydante du permanganate s'exerce également sur l'aldéhyde formiqne; Smith (2) a indiqué qu'à froid on pouvait saisir un stade formique, mais qu'à chaud on atteignait le stade carbonique; cet auteur n'opérait pas par retour, mais ajoutait jusqu'à coloration verte le permanganate qui ne se réduisait qu'à l'état de bioxyde. Exemple :

$$2MnO^4K + 3HCO^2K + KOH = 3CO^3K^2 + 2MnO(OH)^2$$

Il m'a semblé que les deux stades de la réaction n'offriraient pas, dans le cas particulier envisagé, une transition assez nette et qu'il serait préférable de doser successivement l'aldéhyde formique par l'iode sur un essai, puis la totalité de l'aldéhyde formique et de l'acide formique par le permanganate dans un autre. Si les liqueurs d'iode et de permanganate se correspondent exactement et si l'on opère sur des prises identiques, comme l'aldéhyde consomme deux fois plus d'oxygène que l'acide dans l'oxydation permanganique, il n'y aura qu'à retrancher du volume de permanganate consommé le double de celui de l'iode utilisé par l'aldéhyde, pour avoir la part qui revient à l'acide formique :

$$CH^2O + O = CH^2O^2 \text{ (par I) et } CH^2O + O^2 = CO^2 + H^2O \text{ (par } MnO^4K)$$

Il a été vérifié sur de l'aldéhyde formique, sur du formiate de méthyle pur, sur des mélanges d'aldéhyde formique et de formiate que les oxydations étaient parfaitement conformes aux prévisions.

Voici dès lors le détail d'une manipulation. On prélève $0^{cc},4$ environ de chloroformiate que l'on pèse exactement; on les introduit dans 50 cc. de soude normale pure placée dans une canette. On bouche et agite; après une demi-heure, on transvase dans une fiole jaugée de 125 cc. que l'on complète exactement. Cette liqueur peut servir non seulement au dosage de l'aldéhyde et de l'acide formiques, mais encore à celui de l'acide carbonique et du chlore par les voies ordinaires.

Pour l'aldéhyde, on prélève 25 cc. de liquide dans un vase à saturation; on y fait tomber goutte à goutte 20 cc. d'iode décinormal, en agitant; on attend ensuite 20 minutes; on ajoute 1 cc. d'acide sulfurique à 1/5 en volume et titre aussitôt par l'hyposulfite décinormal l'iode non utilisé. On fait une expérience à blanc avec les mêmes réactifs, sauf le chloroformiate. Si N est le nombre

(1) Harry C. Jones, *Am. chem. Journ.*, 1895, t. 17, p. 539.
(2) Harry M. Smith, *The Analyst.*, 1896, t. 21, p. 148.

de cent. cub. d'iode absorbé et P le poids de la prise d'essai, on a : CH^2O 0/0 = N × 0.0015 × 5 × 100 : P = 0.75 N : P.

Pour l'acide formique, on prélève de même 25 cc. de liqueur ; on neutralise la soude par de l'acide sulfurique normal (à la touche, sur du tournesol, il faut de 5 à 7 cc. d'acide). On ajoute 5 cc. de carbonate de sodium pur et sec au dixième ; puis 50 cc. exactement de permanganate à 3gr,16 par litre ; on laisse une 1/2 heure en contact ; on ajoute ensuite un volume suffisant et exactement mesuré d'acide oxalique à 6gr,3 par litre (ordinairement 40 cc.), puis 20 cc. d'acide sulfurique à 1/5 en volume. La solution sous l'influence d'une légère élévation de température se décolore et devient complètement limpide. On ajoute alors de nouveau du permanganate goutte à goutte jusqu'à coloration rose. Si N_1 est l'excès du permanganate total sur une expérience témoin avec les réactifs, moins le chloroformiate, on aura l'acide formique par la relation : CH^2O^2 0/0 = $(N_1 - 2N) \times 0.0023 \times 5 \times 100$: P = 1.15 $(N_1 - 2N)$: P.

On dose, en outre, l'oxyde de carbone dégagé au contact des alcalis en introduisant 0gr,3 à 0gr,5 de chloroformiate dans un uréomètre à mercure, puis en faisant entrer par le haut de l'appareil 10 cc. de soude ou de potasse 4N ; il se produit aussitôt une vive effervescence d'oxyde de carbone dont il n'y a qu'à mesurer le volume. Les résultats sont strictement constants, même si l'on abaisse le titre alcalin jusqu'à la normalité ; le dégagement est seulement un peu moins rapide. Le formiate et le chlorocarbonate de méthyle ne donnent ni oxyde de carbone, ni aldéhyde formique.

Les dosages effectués systématiquement sur de nombreux échantillons industriels ont démontré qu'à une teneur en chlore déterminée correspondaient des résultats souvent variables, parce que le chlore, au cours des réactions, se substitue à la fois dans le produit initial et dans les produits déjà chlorés.

Ainsi, des produits allemands à 58.7-58.9 0/0 de chlore dégagèrent respectivement 80 et 73 cc. d'oxyde de carbone par gramme (à la température ordinaire, humide) ; la teneur en chlore correspondait à la composition brute $C^2H^{1.7}Cl^{2.3}O^2$, c'est-à-dire que s'il n'y avait eu de nouvelle substitution d'un atome de chlore que quand tout l'hydrogène correspondant est remplacé, on aurait dû avoir le mélange $7Cl.CO^2.CH^2Cl + 3Cl.CO^2.CHCl^2$; or, un tel mélange ne dégagerait que 52 cc. par gr, ; il y a donc lieu d'admettre qu'au lieu de $7Cl.CO^2.CH^2Cl$ il y a une fraction encore de $Cl.CO^2.CH^3$ non touché, tandis qu'une autre est plus chlorée

et que les proportions respectives des divers corps ne sont pas identiques dans les deux échantillons. En fait, la distillation de ces corps donne toujours des fractionnements assez étendus comme l'ont montré les recherches analytiques d'un autre ordre effectuées dans le laboratoire de M. Kling et celui de M. Grignard.

Les produits perchlorés ne dégagent pas d'oxyde de carbone, à la condition d'être rigoureusement perchlorés; la plupart en donnaient quelques cc. par gramme.

De nos chloroformiates à 65.8 0/0 de chlore, soit environ $Cl.CO.OCHCl^2$, ne fournirent guère que 100 cc. d'oxyde de carbone au lieu de 147, ce qui indique évidemment qu'à côté de ce corps prédominant, il y a ses degrés de chloruration supérieur et inférieur, etc.

De même, un produit chloré à 36.6 0/0 de chlore, provenant de la chloruration du formiate de méthyle, d'une teneur voisine de $C^2H^3ClO^2$, n'était pas constitué par un mélange de $Cl.CO.OCH^3$ et $H.CO.OCH^2Cl$, car il dégageait déjà 13 cc. d'oxyde de carbone par gramme; il fournissait 26.6 0/0 d'acide formique et 11.2 0/0 d'aldéhyde. Il y avait donc déjà des dérivés dichlorés et peut-être trichlorés alors que du formiate de méthyle était inattaqué.

Sous un autre rapport, il était enfin intéressant de vérifier si dans nos produits industriels, à 58 0/0 de chlore environ, la présence supposée de $H.CO.OCH^2Cl$ susceptible de fournir de l'acide formique par hydrolyse alcaline, serait confirmée. Il en a été ainsi et, de plus, tous ceux dans lesquels la dose de cet acide fut trouvée supérieure à 2.5 0/0 se décomposèrent plus profondément que les autres au contact du perchlorure de fer. Dans des substances fabriquées à partir du chloroformiate, on ne trouva pour l'acide formique, déterminé par la méthode indiquée plus haut, que des valeurs nulles ou de l'ordre de quelques millièmes, attribuables, ou à l'imperfection des mesures, ou à des impuretés de l'alcool méthylique initialement employé, susceptibles de réduire le permanganate.

Ces résultats sont extraits de rapports adressés à l'Etablissement central du Matériel chimique de guerre ou à l'Inspection des Etudes et Expériences chimiques de guerre (fin juin à novembre 1916) et découlent des analyses de contrôle effectuées avec le concours dévoué de MM. Fleury, Duval, Charpentier et Lafore. Ils démontrent que, hormis le formiate de méthyle perchloré, la chloruration directe du formiate ou du chloroformiate ne permet pas d'obtenir des espèces chimiques pures; les données analytiques, d'après les méthodes indiquées, permettent de carac-

tériser les groupements H.CO- ; -O.CH^2Cl; -O.$CHCl^2$ des chloroformiates; le dosage du gaz carbonique permettrait certainement à son tour, de déterminer les groupements Cl.CO.O- et -O.CCl^3.

(Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris.)

N° 6. — Contribution à l'étude de la synthèse des aldéhydes et des acides-alcools au moyen des alcools secondaires α.α-trichlorés; par M. Pierre HÉBERT.

(21.11.1911)

Si l'on soumet à l'action des alcalis des alcools trichlorés du type :

$$H\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CCl^3$$

l'expérience montre que ces composés donnent par saponification du groupement CCl^3 terminal un acide α-alcool et qu'ils se dédoublent en outre directement en chloroforme et en un aldéhyde possédant un atome de C de moins que l'alcool trichloré dont ou est parti :

$$R\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CCl^3 = H\text{-}CHO + CHCl^3$$

$$R\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CCl^3 + 3NaOH = 3NaCl + H^2O + R\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CO^2H$$

L'acide α-alcool recueilli peut être à son tour transformé en aldéhyde soit par décomposition par la chaleur (Blaise, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 698), soit par oxydation ménagée au moyen du bioxyde de plomb en solution acétique (Baeyer et H. von Liebig, *D. ch. G.*, 1898, p. 2106) ; le produit final de décomposition des alcools secondaires α-trichlorés peut donc être uniquement constitué par un aldéhyde.

M. Bossneck (*D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 1516) utilisa le premier cette propriété des alcools secondaires α-trichlorés et prépara l'aldéhyde diméthylparaminobenzoïque par action d'une solution de potasse caustique sur le paradiméthylaminophényl-trichlorométhyl-carbinol, mais ne signale pas toutefois dans son mémoire la formation concomitante de l'acide α-alcool correspondant :

$$\underset{(1)}{(CH^3)^2\text{-}N}\text{-}C^6H^4\text{-}\underset{(4)}{CH\text{-}OH\text{-}CCl^3} \rightarrow \underset{(4)}{CHO\text{-}C^6H^4}\text{-}\underset{(1)}{N(CH^3)^2}$$

M. Iotsitch (*Central Blatt*, 1897, p. 1019), en décomposant par une solution aqueuse de carbonate de soude à l'ébullition, le phényl

trichlorométhyl-carbinol, obtint l'aldéhyde benzoïque et l'acide phénylglycolique :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CCl^3 + 3NaOH = 3NaCl + C^6H^5\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CO^2H + H^2O$$

$$C^6H^5\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CCl^3 = C^6H^5\text{-}CHO + CHCl^3$$

M. Savarian (*C. R.*, 1908, t. **146**, p. 207) confirma, par la suite, les résultats déjà publiés par M. Iotsitch et avec le 2.5-diméthylphényltrichlorométhyl-carbinol prépara l'aldéhyde 2.5-xylylique et l'acide xylylglycolique :

$$(CH^3)^2\text{-}C^6H^3\text{-}CHOH\text{-}CCl^3 = CHCl^3 + (CH^3)^2\text{-}C^6H^3.CHO$$

$$(CH^3)^2\text{-}C^6H^3\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CCl^3 + 3NaOH$$
$$= H^2O + 3NaCl + (CH^3)^2\text{-}C^6H^3\text{-}CH.OH\text{-}CO^2H$$

Tel était en 1916, l'état de la question, en ce qui concerne la préparation des aldéhydes à partir des alcools secondaires α-trichlorés. Aucun travail d'ensemble n'avait été effectué pour vérifier si les quelques faits observés étaient susceptibles de généralisation. Les composés trichlorés étant accessibles par deux méthodes, la méthode organomagnésienne appliquée par Iotsitch au chloral (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1902, vol. 94, p. 96) et la méthode de Dinesmann (*Thèse de Doctorat*, Paris, 1909), il était intéressant, d'envisager l'emploi de ces alcools comme matières premières pour la préparation des aldéhydes et de rechercher si la méthode de Bossneck s'appliquait dans toutes les séries. C'est ce travail que nous avons entrepris et nous exposons les résultats de nos recherches dans le présent mémoire.

I. — Méthodes de préparation des alcools secondaires α-trichlorés.

Les alcools trichlorés dont nous avions besoin pour notre étude, ont été préparés par la méthode de Iotsitch (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1902, t. **94**, p. 96).

Elle consiste à faire réagir le chloral anhydre sur un dérivé organomagnésien et à décomposer ensuite par l'eau le complexe formé.

$$R\text{-}MgBr + CCl^3\text{-}CHO = CCl^3\text{-}CH\text{-}OMgBr\text{-}R$$

$$CCl^3\text{-}CH\text{-}OMgBr\text{-}R + H^2O = CCl^3\text{-}CH\text{-}OH\text{-}R + MgBrOH$$

Nous avons opéré suivant les indications de M. E. Victoria (*R. tr. ch. P.-B.*, 1905, t. **24**, p. 265) que voici reproduites très succinctement :

« Dans la solution éthérée de la combinaison organomagnésienne, refroidie au moyen d'un mélange de glace et de sel, on introduit, en agitant continuellement, la quantité théorique de chloral, fraîchement distillé sur de l'acide sulfurique à 66° et étendu de trois fois son volume d'éther anhydre. Cette introduction doit se faire très lentement pour éviter toute élévation de température. L'opération terminée, le contenu du ballon est abandonné au repos pendant une nuit, puis décomposé le lendemain matin, par de l'eau glacée additionnée d'acide acétique, en ayant bien soin d'éviter tout échauffement du liquide. Après avoir séché la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre et avoir ensuite chassé l'éther au bain-marie, le résidu est distillé sous pression réduite.

A propos de la formation des alcools secondaires α-trichlorés par la méthode organomagnésienne, il importe de faire remarquer, qu'au fur et à mesure que la condensation de la molécule en atomes de carbone augmente, les rendements en alcool trichloré deviennent de plus en plus faibles, car deux réactions accessoires se produisent et ont tendance à l'emporter sur la réaction principale.

La première a lieu pendant la préparation de l'organomagnésien ; le métal agit sur le dérivé halogéné à la manière du sodium dans les réactions de Würtz et de Fittig.

La deuxième consiste dans la production constante d'alcool trichloréthylique, par suite de l'action réductrice exercée sur le chloral par les composés magnésiens.

M. Iotsitch (*Bull.*, 1905 (3), t. 134, p. 329) a montré que si on fait réagir le bromure d'éthylmagnésium sur le chloral, ce composé est réduit à l'état d'alcool trichloréthylique avec dégagement simultané d'éthylène :

$$CCl^3\text{-}CHO + CH^3\text{-}CH^2\text{-}MgBr = CCl^3\text{-}CH^2\text{-}OMgBr + CH^2{=}CH^2$$
$$\rightarrow CCl^3\text{-}CH^2\text{-}OH$$

M. Grignard (*Bull.*, 1913 (4), t. 13, p. 20) a signalé antérieurement et expliqué des réactions analogues.

Enfin M. Dinesmann (*Thèse de Doctorat*, Paris, 1909) a indiqué, pour la série aromatique, une méthode de préparation rapide et économique des alcools trichlorés. Elle consiste à condenser un carbure aromatique avec le chloral au moyen du chlorure d'aluminium. La réaction terminée, le carbure en excès est entraîné à la vapeur d'eau ; il reste un produit huileux qui est repris par l'éther, séché sur du sulfate de soude anhydre et ensuite rectifié

sous pression réduite. La chaîne $CH.OH.CCl^3$ est généralement soudée au noyau en para par rapport au groupement alcoylé.

II. — Méthode générale de préparation des aldéhydes.

Des différents essais que nous avons effectués, il résulte que la décomposition des alcools α-trichlorés peut être effectuée avec des rendements sensiblement identiques par la chaux, la baryte, la magnésie et les carbonates alcalins. La soude et la potasse caustiques nous ont donné également de bons résultats à condition d'opérer avec des solutions très diluées. En solution concentrée, l'aldéhyde se résinifie et l'alcool trichloré se décompose en dégageant de l'oxyde de carbone (Messler, *Mon. f. Ch.*, 1908, t. **29**, p. 503).

Nous distinguerons deux cas, suivant qu'il s'agit d'obtenir des aldéhydes de la série grasse ou de la série aromatique. Quoiqu'il en soit, l'alcool α-trichloré, traité par un alcali, donnera simultanément naissance à l'aldéhyde et à un acide α-alcool, susceptible lui aussi d'être transformé à son tour en aldéhyde.

Série grasse. — Une solution concentrée de carbonate de soude est placée dans un ballon surmontée d'une colonne de Vigreux en relation avec un réfrigérant descendant. L'alcool est introduit peu à peu dans le ballon au moyen d'une ampoule à brome pour éviter des à-coups dans la décomposition.

L'aldéhyde qui distille est recueilli dans une solution refroidie de bisulfite de soude. La réaction terminée, la combinaison formée est exprimée à la presse, lavée à l'éther pour la débarrasser des dernières traces de chloroforme qu'elle peut encore contenir et traitée pour mettre l'aldéhyde en liberté suivant les méthodes usuelles.

Pour séparer l'acide-alcool, on ajoute à la solution alcaline un excès d'acide chlorhydrique et on évapore aussi complètement que possible, de façon à obtenir une masse cristalline plus ou moins pâteuse que l'on épuise par l'alcool éthéré. On évapore à nouveau cette solution et on reprend le résidu par l'alcool-éther aussi pauvre que possible en alcool pour éviter de redissoudre le résidu salin. Il est nécessaire de recommencer cette opération plusieurs fois pour avoir un mélange d'acide-alcool et d'eau pratiquement exempt de sels. On achève alors la purification en transformant l'acide en un sel bien cristallisable.

Série aromatique. — L'alcool est introduit en une fois dans la

liqueur alcaline et l'aldéhyde entraîné au fur et à mesure de sa formation par un courant de vapeur d'eau.

Le distillat est repris par l'éther. Après dessiccation sur du sulfate de soude anhydre et évaporation du solvant, le résidu est distillé sous pression réduite.

III. — DÉDOUBLEMENT DES ACIDES α-ALCOOLS.

1° *Décomposition par la chaleur.* — L'acide α-alcool est placé dans un ballon de Würtz que l'on chauffe directement à feu nu avec la flamme d'un bec Bunsen. L'acide-alcool fond, puis quand la température est suffisamment élevée, se décompose et l'aldéhyde distille. Le produit obtenu est rectifié sous pression réduite.

2° *Décomposition par le bioxyde de plomb.* — On chauffe pendant 4 heures au réfrigérant ascendant, l'acide-alcool dissous dans un mélange d'acide acétique et d'acide phosphorique à 25 0/0 avec une fois et demie la quantité de bioxyde de plomb, théoriquement nécessaire pour fournir un atome d'oxygène.

La réaction terminée, on épuise la solution par l'éther ou bien on entraine l'aldéhyde formé par un courant de vapeur d'eau.

SÉRIE GRASSE.

Alcool trichlorisopropylique : $CH^3.CH.OH.CCl^3$. — S'obtient par condensation de l'iodure de méthylmagnésium avec le chloral. — Traité par les alcalis il donne l'aldéhyde éthylique avec un rendement de 32 0/0 et l'acide lactique avec un rendement de 28 0/0, soit 60 0/0 de produits définis.

Alcool trichlorobutylique secondaire : $CH^3.CH^2.CH.OH.CCl^3$. — En distillant sous pression réduite le produit de condensation de l'iodure d'éthylmagnésium avec le chloral et en recueillant la portion passant entre 82-84° sous 22 mm. de Hg, nous avons obtenu, avec un rendement de 16 0/0, un liquide incolore, d'odeur agréable, ne présentant aucune trace de décomposition, soluble dans l'alcool, le benzène, l'acétone et entrainable à la vapeur d'eau.

Dosage du Cl. — Subst., 0gr,4820; AgCl, 1gr,1635 d'où Cl 0/0. — Trouvé : 59.71 Cl 0/0. Calculé pour $C^4H^7OCl^3$: 60.00.

Cet alcool donne l'aldéhyde propylique avec un rendement de 29 0/0 et l'acide α-hydroxybutyrique avec un rendement de 21 0/0, soit 50 0/0 de produits définis.

Série cyclanique. — L'alcool trichloré correspondant à l'aldéhyde hexahydrobenzoïque se décompose à sa température d'ébullition, même sous pression très réduite. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, le résidu provenant de la préparation de l'organomagnésien a été traité par un courant de vapeur d'eau. Dans la partie entraînée, nous avons caractérisé l'alcool trichloréthylique et le dicyclohexyle, carbure déjà obtenu par MM. Sabatier et Mailhe (*C. R.*, 1912, t. **154**, p. 1931).

Le résidu goudronneux resté dans le ballon, traité par les alcalis, nous a donné, pour une molécule de bromocyclohexane, 6 gr. d'aldéhyde hexahydrobenzoïque. Eb. = 155°, semicarbazone, F. 168°, et environ 4 gr. d'acide hexahydrophénylglycolique :

$$C^6H^{11}.CH.OH.CO^2H \quad F.\ 130°.$$

Série aromatique. Phényl-trichlorométhyl-carbinol :

$$C^6H^5.CH.OH.CCl^3$$

L'étude des produits de décomposition du phényltrichlorométhylcarbinol ayant déjà été faite par M. Iotsitch et les résultats confirmés par M. Savariau, nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de détacher, par des agents minéraux, les trois atomes de Cl fixés au dernier carbone de la chaîne et de préparer ainsi, sans production sensible d'aldéhyde benzoïque, l'acide phénylglycolique.

Après plusieurs heures de chauffage avec de l'acétate de Pb en solution acétique, l'alcool trichloré est resté inaltéré.

Nous avons pensé obtenir des résultats plus satisfaisants avec l'éthylate de sodium, à froid dans un grand excès d'alcool absolu, et arriver ainsi à un éther de la forme :

$$C^6H^5\text{-}CH\text{-}OH\text{-}C\begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

qui, par saponification, donnerait l'acide phénylglycolique.

Le produit principal de cette réaction est l'acide phényléthoxyacétique :

$$C^6H^5\text{-}CH\text{-}OC^2H^5\text{-}CO^2H$$

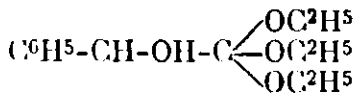
avec formation intermédiaire de phényléthoxyacétate d'éthyle :

$$C^6H^5\text{-}CH\text{-}OC^2H^5\text{-}CO^2C^2H^5$$

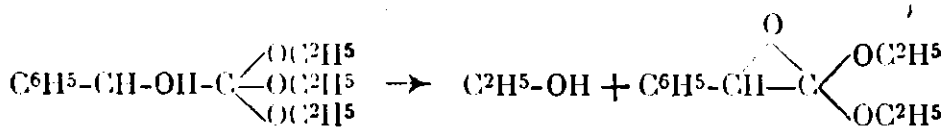
Rendement : 33 0/0.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,4820; CO^2, 1gr,1752; H^2O, 0gr,2722. — D'où C 0/0, 66.49 ; H, 6.31. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$: C 0/0, 66.66; H, 6.66.

On peut admettre que l'éthylate de sodium réagit normalement sur l'alcool trichloré et donne :



cet éther perdrait une molécule d'alcool et donnerait un anhydride interne, suivant la réaction ci-dessous :



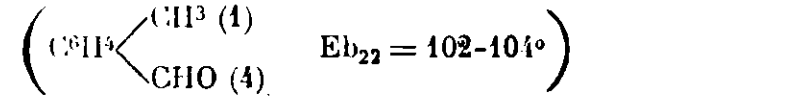
anhydride qui s'isomériserait et donnerait :

$$C^6H^5\text{-}CH\text{-}OC^2H^5\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$$

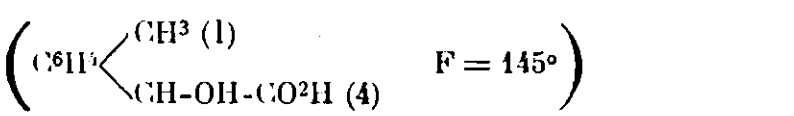
Il y aurait là un processus analogue à celui admis par M. lotsitch (*Chem. Central. Blatt.*, 1897, t. 1, p. 1013), pour expliquer la formation de l'acide monochloracétique, dans l'action de la potasse à froid sur le phényl-trichlorométhyl-carbinol.

Aldéhyde paratoluique et acide paratolylglycolique. — L'alcool trichloré correspondant s'obtient dans de bonnes conditions par la méthode au chlorure d'aluminium.

Le rendement en aldéhyde paratoluique est de 57 0/0.



et en acide paratolylglycolique de 28 0/0 :



soit 85 0/0 de produits définis.

3.4-Diméthyl-benzaldéhyde et acide 3.4-diméthyl-phénylglycolique — On prépare avec de bons rendement le 3.4-diméthyl-phényl-trichlorométhylcarbinol en condensant l'*o*-xylène avec le chloral en présence de chlorure d'aluminium.

Rendement en 3.4-diméthyl-benzaldéhyde 55 0/0.

$$(CH^3)^{3}_{4}\text{-}C^6H^3\text{-}CHO\ (1) \qquad Eb_{760} = 223\text{-}225^\circ \qquad Eb_{22} = 115\text{-}118^\circ$$

Aldéhyde 3.4-diméthylbenzoïque paranitrophényl-hydrazone,

cristaux roses F. 188° ; Aldéhyde 3.4-diméthyl-benzoïque phényl hydrazone F. 91° ; Acide 3.4-diméthyl-phényl-glycolique :

$$(CH^3)^2_{3.4}\text{-}C^6H^3\text{-}CH.OH\text{-}CO^2H$$

Rendement : 26 0/0. F. 115-116°.

Analyse. — Subst., 0gr,4260; CO^2, 0gr,1032; H^2O, 0gr,2418. Trouvé : C 0/0, 66.07; H 0/0. 6.35. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$: C 0/0, 66.66; H 0/0, 6.66.

Soluble dans l'eau et l'alcool à l'ébullition. Très soluble dans le benzène bouillant d'où il cristallise par refroidissement.

Chauffés, 20 gr. d'acide ont donné 5gr,5 d'aldéhyde 3.4-diméthyl-benzoïque que nous avons caractérisé par l'analyse de la *p*-nitro-phényl-hydrazone.

Rendement total : 81 0/0 de produits définis.

Aldéhyde anisique et acide paraméthoxy-phényl-glycolique. — L'alcool trichloré s'obtient par condensation de l'anisol avec le chloral en présence de chlorure d'aluminium.

Aldéhyde anisique :

$$C^6H^4\begin{cases}CHO\\OCH^3\end{cases} \qquad Eb_{25} = 150° \qquad Eb_{760} = 248°$$

Rendement : 50 0/0.

Aldéhyde anisique paranitrophényl-hydrazone : F. 160°-161° ; acide paraméthoxy-phényl-glycolique : $CH^3O.C^6H^4.CH.OH.CO^2H$, F. 108°.

Rendement : 28 0/0, soit un rendement total de 78 0/0.

Aldéhyde paradiméthyl-amino-benzoïque. — L'alcool trichloré se prépare par condensation de la diméthyl-aniline avec le chloral en présence de chlorure d'aluminium.

Le rendement en aldéhyde est de 26 0/0 :

$$C^6H^4\begin{cases}N(CH^3)\\CHO\end{cases} \qquad F = 73\text{-}74°$$

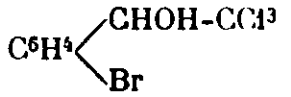
L'acide alcool n'a pu être isolé à l'état pur, mais les chiffres trouvés pour le paradiméthyl-amino-phénylglycolate de baryum correspondent bien à ceux calculés pour ce corps :

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CO\text{-}O\\(CH^3)^2N\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CO\text{-}O\end{matrix}\right\rangle Ba$$

Analyse. — Subst., 2gr,470; SO^4Ba, 1gr,0850. — Trouvé : Ba 0/0, 25.85. — Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O^6Ba$: 26.15.

Rendement calculé en acide paradiméthyl-amino-phénylglycolique : 10 0/0.

Parabromo-phényltrichlorométhyl-carbinol :



S'obtient avec un rendement de 29 0/0 par la méthode organomagnésienne. E_{16} : 183-187° ; liquide visqueux, légèrement jaunâtre, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., 0gr,3940; AgCl + AgBr, 0gr,7949. Après passage d'un courant de Cl : AgCl, 0gr,7364; perte de poids, 0gr,0585. D'où : AgCl, 0gr,5475 AgBr, 0gr,2474. D'où : Cl 0/0, 34.37; Br, 26.72. — Calculé pour $C^8H^6OCl^3Br$ Cl 0/0, 33.97 ; Br, 26.26.

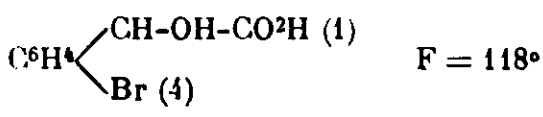
L'éther acétique après cristallisation dans l'alcool constitue de grands prismes incolores F. 145-147°.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,4520; AgCl + AgBr, 0gr,8082. Après passage d'un courant de Cl : AgCl, 0gr,7486. D'où perte de poids, 0gr,0596. D'où : AgCl, 0gr,5567. AgBr, 0gr,2515. — Trouvé : Br 0/0 23.68; Cl, 30.47. — Calculé pour $C^{10}H^8O^2Cl^3Br$: Cl 0/0, 30.73; Br, 23.08.

Aldéhyde parabromo-benzoïque : $C^6H^4<^{CHO\ (1)}_{Br\ (4)}$. — Après recristallisation dans l'alcool aqueux, longues aiguilles incolores, F. 67°. Rendement 50 0/0.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,4850 ; Ag Br, 0gr,4910. — Trouvé : Br 0/0, 43.08. — Calculé pour C^7H^5OBr, 43.24.

Acide parabromophénylglycolique :



F = 118°

Rendement : 30 0/0. Soit donc 80 0/0 de produits définis dans la décomposition par les alcalis du parabromo-phényl-trichlorométhyl-carbinol.

α-Naphtyl-trichlorométhyl-carbinol : α-$C^{10}H^7.CH.OH.CCl^3$. — Nous n'avons pu isoler cet alcool qui se décompose à sa température d'ébullition, voisine de 230°, sous 22 mm. de Hg.

La résine noirâtre restée dans le ballon, après entrainement à la vapeur d'eau, est traitée par une solution aqueuse de carbonate de soude, puis on fait passer à nouveau le courant de vapeur d'eau.

Il ne se forme pas d'aldéhyde α-naphtoïque, mais uniquement de l'acide α-naphtylglycolique. α-$C^{10}H^7.CH.OH.CO^2H$, cristaux blancs. F. 81°,5.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,6256; CO^2, 1gr,6260; H^2O, 0gr,2490. — Trouvé : C 0/0, 70.86; H 0/0, 4.45. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^3$: C 0/0, 71.29; H 0/0, 4.95.

Une molécule de α-bromo-naphtalène fournit dans ces conditions environ 25 0/0 d'acide α-naphtylglycolique.

α-Naphtylglycolate de méthyle. — Cristaux blancs fusibles à 79°.

α-Naphtylglycolate d'éthyle. — Cristaux blancs fusibles à 68-69°.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,4820; CO^2, 1gr,12830; H^2O, 0gr,2541. — Trouvé : C 0/0, 72.70; H 0/0, 5.89. — Calculé pour $C^{14}H^{14}O^3$: C 0/0, 73.04; H 0/0, 6.08.

Aldéhyde α-naphtoïque : α-$C^{10}H^7.CHO$. — Par chauffage au réfrigérant à reflux de 20 gr. d'acide α-naphtylglycolique, avec 20 gr. d'oxyde puce de Pb., 20 gr. d'acide acétique et 20 gr. d'acide phosphorique à 25 0/0.

Quantité obtenue : 11 gr. ; Rendement : 73 0/0 ; Eb_{760} = 291° ; Eb_{20} = 164°.

Picrate de l'aldéhyde α-naphthoïque, obtenu suivant les indications de Rousset (*Bull.*, 1897, t. 17, p. 300) α-$C^{10}H^7.CHO$, $C^6H^2(NO^2)^3.OH$, aiguilles rouges, fondant à 93-94°.

Série arylaliphatique : *alcool phényltrichlorisopropylique* : $C^6H^5.CH^2.CH.OH.Cl^3$. — Cet alcool s'obtient avec un rendement de 32 0/0 par action du bromure de benzyl-magnésium sur le chloral, Eb_{18} = 158-160°.

Huile légèrement verdâtre, d'odeur agréable, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, légèrement entrainable à la vapeur d'eau.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,3266; CO^2, 0gr,5367; H^2O, 0gr,1068.

Dosage du Cl. — Subst. pesée, 0gr,3852; AgCl, 0gr,6870. — Trouvé : C 0/0, 44.82; H 0/0, 3,65; Cl 0/0, 44.12. — Calculé pour $C^9H^9OCl^3$: C 0/0, 45.13; H, 3.79; Cl 0/0, 44.45.

Acétate de l'alcool phényl-trichlorisopropylique :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{O\text{-}CO\text{-}CH^3}{|}}{CH}\text{-}CCl^3$$

Par cristallisation dans l'alcool bouillant, longs cristaux blancs. F. 110-111°.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,5116; CO^2, 0gr,8860; H^2O, 0gr,1870.

Dosage du Cl. — Subst. pesée, 0gr,2234; AgCl, 0gr,3380. — Trouvé : C 0/0, 47.23; H, 4.09; Cl, 37.43. — Calculé pour $C^{11}H^{11}O^2Cl^3$: C 0/0, 46.92; H, 3.91; Cl, 37.82.

Aldéhyde phényléthylique : $C^6H^5.CH^2.CHO$. — S'obtient avec un rendement de 44 0/0 dans la décomposition par les alcalis de l'alcool précité, Eb_{762} = 194°. Eb_{22} = 92-93°.

Semicarbazone, cristaux blancs, fusibles à 154°.

Acide β-phényllactique. — S'obtient avec un rendement de 20 0/0 quand on traite par l'acide sulfurique étendu la solution alcaline provenant de l'opération précitée. Gros prismes fondant à 98°.

La décomposition par les alcalis de l'alcool phényl-trichlorisopropylique donne un rendement total en produits définis de 64 0/0.

Conclusions

1° L'action des alcalis libres ou carbonatés (soude et potasse caustiques, chaux, magnésie, baryte, carbonate de soude) sur les alcools secondaires α-trichlorés, donne simultanément naissance à des aldéhydes, possédant un atôme de carbone de moins que l'alcool trichloré et à des acides α-alcool.

2° Cette réaction constitue une méthode générale de préparation synthétique de ces corps à partir d'un carbure ou d'un dérivé halogéné de ce carbure. Elle s'applique à la fois dans les séries grasse, cyclanique, aromatique, naphtalénique et arylaliphatique.

3° L'aptitude réactionnelle des alcools secondaires trichlorés varie suivant la nature du résidu auquel est attachée la chaîne $CH.OH.CCl^3$.

Cette aptitude, faible pour les composés de la série grasse, est très augmentée si cette chaîne est soudée directement à l'un des atômes de carbone du noyau aromatique ; c'est dans cette série que les rendements en aldéhydes et α-hydroxy-acides sont les plus élevés.

Elle est au contraire diminuée si la chaîne fonctionnelle est séparée du noyau par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés.

Les propriétés générales des alcools arylaliphatiques α-trichlorés tendent à se rapprocher de celles des composés de la série grasse ; les rendements en produits de décomposition sont sensiblement abaissés.

Enfin les dérivés de la série cyclanique paraissent devoir se comporter à peu près comme ceux de la série grasse, c'est-à-dire qu'ils rentrent dans la règle habituelle.

Les corps nouveaux préparés au cours de cette étude sont les suivants :

Parabromo-phényl-trichlorométhyl-carbinol, $Eb_{18} = 183°\text{-}187°$; Ether acétique du parabromophényl-trichlorométhyl-carbinol, F. 145°-147° ; alcool phényl-trichlorisopropylique, $Eb_{18} = 158°\text{-}160°$; acétate de l'alcool phényl-trichlorisopropylique, F. 110°-111° ; acide 3.4-diméthylphényl-glycolique, F. 115-116° ; α-naphtylglycolate d'éthyle, F. 68-69°.

N° 7. — Sur la miellée du Peuplier; par M. Georges TANRET

(14.11.1919)

On sait que l'on désigne sous le nom de miellée l'enduit sucré, souvent réduit à de simples taches, qui dans les étés chauds recouvre la face supérieure des feuilles de certaines de nos espèces indigènes, le nom de manne étant plus spécialement réservé aux productions concrètes du même genre qui prennent naissance sur les arbres des climats moins tempérés ou des pays plus lointains. Bien que les miellées puissent être observées sur un assez grand nombre d'espèces végétales, on n'a que peu de détails sur leur composition chimique, leur étude étant rendue particulièrement délicate par le caractère limité et fugace de leur apparition, la faiblesse de leur rendement, la difficulté de leur récolte. Les sucres qui y ont été nettemennt isolés jusqu'à ce jour sont la mannite dans la miellée du Platane (Jandrier) (1), la dulcite dans celle du Fusain du Japon (Maquenne) (2) et le mélézitose qui, découvert par Berthelot dans la miellée du Mélèze (dite manne de Briançon), a été retrouvé dans celle du Tilleul par Maquenne et dans celle du Cytise par Bourquelot et Hérissey (3) : ils sont accompagnés de réducteurs, parmi lesquels le glucose a été caractérisé dans les miellées du platane, du fusain et du tilleul. Quant au saccharose, signalé dans la miellée des feuilles d'Erable (Ahornblätter) (4), il n'a pas été isolé en nature, mais son existence a été déduite de l'examen du pouvoir rotatoire et du pouvoir réducteur de cette miellée avant et après l'action des acides.

C'est des miellées à mélézitose qu'il faut rapprocher celle que j'ai pu recueillir sur le Peuplier noir (*Populus nigra*).

Les feuilles de peuplier qui portent la miellée sont lavées méthodiquement à l'eau distillée. Les liquides aqueux sont concentrés jusqu'à contenir moitié de leur poids de matière sèche (celle-ci a un pouvoir réducteur brut de 16 0/0 et une teneur en sels de 6 0/0). On les précipite par trois volumes d'alcool à 95° qui sépare, outre les sels, une matière gommeuse à pouvoir rotatoire voisin de $\alpha_D + 100°$ et dont l'oxydation nitrique ne donne que des traces d'acide mucique.

(1) Jandrier, *C. R.*, 1893, t. **117**, p. 498.

(2) Maquenne, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, (3), t. **21**, p. 1082.

(3) Berthelot, *C. R.*, 1858, t. **47**, p. 224. Maquenne, *C. R.*, 1893, t. **117**, p. 127. Bourquelot et Hérissey, *J. Pharm. et Ch.*, 1896, (6), t. **4**, p. 385.

(4) Raumer, *Zeitsch. Anal. Ch.*, 1894, t. **33**, p. 397.

Les liquides alcooliques sont distillés et le distillat est déféqué par un peu de sous-acétate de plomb : après élimination de l'excès de plomb par SO^4H^2 et de l'acide acétique par agitation avec un grand volume d'éther, puis passage au charbon, on reprend par l'alcool fort. Celui-ci ne tarde pas à laisser déposer un sucre qui, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 80°, a été identifié au mélézitose préparé à partir de la manne de Taschkent. L'alcool distillé et ramené en sirop abandonne encore un peu de mélézitose qu'on extrait par lavage à l'alcool méthylique.

Les eaux-mères de la préparation contiennent 50 0/0 de substances réductrices et fermentescibles. Les sucres réducteurs ont été séparés par traitement à la phénylhydrazine (1). Pour cela, ces eaux-mères, concentrées de manière à contenir moitié de leur poids de matière sèche, ont été chauffées avec de la phénylhydrazine, pendant 20 minutes, en tube scellé au B.-M. bouillant : l'excès de celle-ci a été enlevé à la benzine, puis au moyen de l'éther acétique on a extrait les hydrazones formées. Celles-ci, décomposées par l'aldéhyde benzoïque, ont donné une solution sucrée à α_D — 21°,8, d'où par passage à la chaux, selon la méthode classique, on a obtenu du lévulosate de chaux qui a permis de régénérer le lévulose cristallisé (α_D — 94°,8). Dans la solution précédente privée de lévulose et dextrogyre (α_D brut + 20°), on a pu préjuger de la présence du glucose par formation d'une osazone fondant à 224° : le manque de matière a empêché un isolement plus complet de ce dernier sucre.

L'identification du mélézitose lui-même a résulté des faits suivants. Séché à l'air, le sucre présentait, en solution aqueuse au dixième, un pouvoir rotatoire de α_D + 83°,8. La détermination de son eau de cristallisation a montré qu'il s'agissait d'un triose à $2H^2O$, dont la première molécule s'en va à froid dans le vide sulfurique et qui ne perd totalement sa seconde molécule que par un un séjour prolongé à 130-135°. Déshydraté, il fondait au bloc Maquenne à 155°. Une hydrolyse sulfurique, menée parallèlement avec celle du mélézitose extrait de la manne de Taschkent, a fourni un même mélange de glucose et de lévulose, soit deux molécules du premier pour une molécule du second (après 3 heures de chauffe à 100° avec SO^4H^2 à 5 0/0, deux solutions de deux échantillons de mélézitose avaient α_D + 16°,7 et α_D + 17°). D'autre part, l'hydrolyse acétique a donné un même mélange équimoléculaire de glucose et de turanose (deux solutions de deux échantil-

(1) Ch. Tanret, *Bull. Soc. Chim.*, 1902, (3), t. 27, p. 392.

lons dans de l'acide acétique à 20 0/0 avaient au bout de deux heures de chauffe à 100° $\alpha_D + 65°,8$ et $\alpha_D + 66°,2$) : quant au turanose, on sait que ce biose est dédoublé par SO^4H^2, ainsi que je l'ai montré antérieurement (1), en glucose et lévulose. La caractérisation du mélézitose était donc complète.

Six kilos de feuilles à miellée (mi-juin, début de juillet) ont donné un sirop contenant 55 grammes de matière sèche d'où il a été retiré 22 grammes de mélézitose à l'état cristallisé.

Quant au mécanisme du phénomène, il paraît dû moins à une exsudation propre des feuilles qu'à l'excrétion des pucerons qui vivent fixés aux nervures de leur face inférieure et qui projettent autour d'eux, par leur extrémité anale, les fines gouttelettes sucrées dont l'ensemble constitue la miellée.

N° 8. — La δ-cinchonine et ses isomères, ses relations avec la niquine ; par M. E. LÉGER.

(21.11.1919)

Cette base, signalée par Jungfleisch et Léger en 1894 (2) fut étudiée depuis par un certain nombre d'auteurs. Ceux-ci obtinrent pour le point de fusion et le pouvoir rotatoire des valeurs différentes de celles qui ont été indiquées par Jungfleisch et Léger.

Bien plus, Langer (3) admet que la δ-cinchonine n'a pas la composition que nous lui assignons, qu'elle renferme 1 at. de C de moins que la cinchonine.

Ces divergences m'ont engagé à reprendre l'étude de la δ-cinchonine en opérant sur des quantités de matière assez importantes pour pouvoir effectuer des séparations dans le cas où l'on aurait eu affaire à un mélange de plusieurs bases.

Jusqu'ici, Jungfleisch et moi avions purifié le chlorhydrate de δ-cinchoniue par cristallisation dans l'eau. Après avoir constaté que ce sel est fort soluble, à chaud, dans l'alcool à 50° et peu soluble à froid, j'ai soumis à des cristallisations fractionnées dans cet alcool une masse assez importante (60 gr.) de chlorhydrate de δ-cinchonine. Le produit se sépare ainsi eu deux fractions : un sel peu soluble dans l'alcool à 50° qui cristallise et un sel très soluble qui reste en solution.

(1) G. Tanret, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1423. Cette constitution du mélézitose a, depuis, été confirmée par MM. Daniel Berthelot et Gaudechon, au cours des recherches qu'ils ont poursuivies sur la décomposition des sucres par les rayons ultra-violets (*C. R.*, 1912, t. **155**, p. 1596).

(2) *C. R.*, t. **118**, p. 29.

(3) *Mon. f. Ch.*, t. **22**, p. 157.

De chacune de ces deux fractions, on régénère les bases qui sont purifiées par cristallisation dans l'éther d'où elles se déposent sous forme d'aiguilles peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool ou le chloroforme.

Ainsi qu'on le montrera plus loin, ces deux bases ne sont pas des isomères de la cinchonine ; elles possèdent la même composition que l'hydrocinchonine de E. Caventou et Ed. Willm. Comme leur constitution est différente de celle de cette dernière base, je propose de les nommer : la première *α-cinchonhydrine*, la seconde *β-cinchonhydrine*.

α-Cinchonhydrine.

L'α-cinchonhydrine fond à 144°,4 (corrigé). Langer (*loc. cit*) a trouvé 141°,5 à 142°; Cordier et Löwenhaupt 144°) (1). Avec Jungfleisch (*loc. cit.*) nous avions obtenu 150°. Mes nouvelles recherches montrent que ce dernier point de fusion était trop élevé.

Pouvoir rotatoire. — $0^{gr},1526$ de subst. séchée à 110°, additionnés de 2HCl ; soit 10 cc. de HCl $n/10$ et eau q. s. pour faire 15 cc. ont donné à 19°, pour $l=2$ décim. $a=+4°$; d'où $\alpha_D=+196°,8$.

Dans l'alcool absolu, cette valeur est un peu plus faible. $0^{gr},1621$ de subst. séchée à 110°, dissous dans 15 cc. d'alcool absolu, ont donné à 19°, pour $l=2$ décim. $a=+2°,8$; d'où $\alpha_D=+139°,8$.

Dans les mêmes conditions, Langer a trouvé +139°,5 et +141°,5; Arlt +140°,7 (2); Cordier et Löwenhaupt +139°,3 (1); Jungfleisch et Léger +125°,2. De cette étude, il résulte que la dernière valeur était trop faible.

Diacétyl-α-cinchonhydrine $C^{19}H^{22}(C^2H^3O)^2N^2O$. — $1^{gr},30$ de base sont chauffés, pendant 2 h., à 80-85°, avec 4 cc. d'anhydride acétique. Le liquide noir obtenu est étendu de son volume d'eau. On met la base acétylée en liberté par le bicarbonate de sodium et on l'extrait par l'éther. De la solution éthérée, séchée sur SO^4Na^2, on chasse l'éther.

Le résidu poisseux est séché dans le vide sur SO^4H^2, ce qui donne une masse boursouflée à peu près incolore, très soluble dans l'éther ou l'alcool, insoluble dans l'eau.

(1) *Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 461.
(2) *Mon. f. Ch.*, t. 20, p. 425.

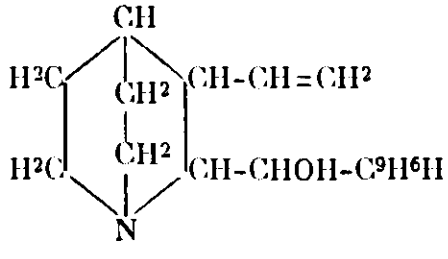
L'acétylation de l'α'cinchonhydrine ne s'accompagne d'aucune modification de cette base; celle-ci est régénérée intégralement, par saponification alcaline de son dérivé acétylé, avec son point de fusion à peine modifié : soit 143°,4 (corrigé) au lieu de 144°,4 avant acétylation.

Analyse. — L'opération s'exécute en chauffant, à reflux, pendant 1/2 h., 0gr,20 à 0gr,25 d'acétylé avec 10 cc. de KOH alcoolique *n*/10. Pour le dosage de KOH non utilisé à la saponification, on utilise une solution alcoolique *n*/10 d'acide oxalique récemment préparée.

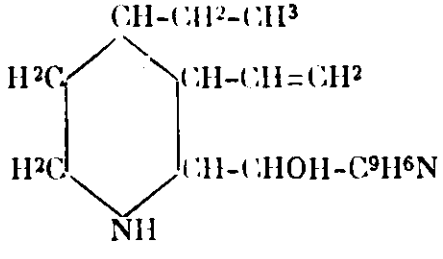
Acétyle : Trouvé 22.36; 22.43. Calculé 22.63 0/0.

Cette analyse nous indique que la δ-cinchonine ne peut plus être considérée comme un isomère de la cinchonine ainsi que Jungfleisch et moi l'avions admis autrefois. En effet, un isomère de la cinchonine ne pourrait donner qu'un dérivé mono-acétylé. Comme d'autre part, la δ-cinchonine ne renferme qu'un atome d'oxygène, il faut bien admettre que le second acétyle s'est fixé sur N, la base étant devenue secondaire. Cette conclusion s'accorde avec la propriété observée par Langer, que posséderait la δ-cinchonine de fournir un dérivé nitrosé.

La production d'un groupe NH ne peut s'expliquer qu'en admettant la fixation de H^2, engendré dans une réaction secondaire, entre CH^2 et N, sur le groupe $-CH^2-N<$ de la chaine pontale du noyau quinuclidique de la cinchonine qui, par suite, se trouve rompue entre CH^2 et N.



Cinchonine.



Cinchonhydrines α et β.

La δ-cinchonine de Jungfleisch et Léger se trouve donc être un isomère de l'hydrocinchonine. Elle diffère cependant de cette base par deux caractères importants.

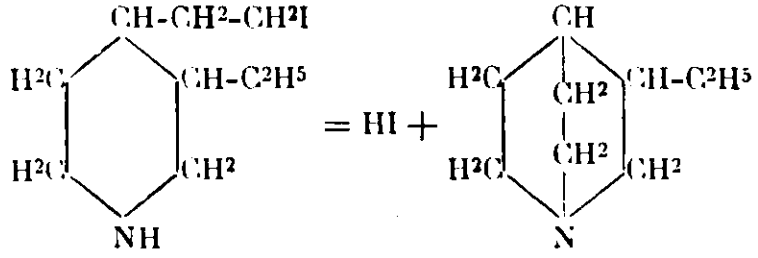
1° Elle réduit instantanément le permanganate en solution acide; 2° elle fixe HI pour donner un composé d'addition (Langer). Ces deux caractères montrent que dans la δ-cinchonine (cinchonhydriues) la double liaison de la cinchonine est conservée.

Remarquons que les analyses rapportées à un isomère de la cinchonine, présentent un assez notable excès de H et un déficit

en C. Au contraire, elles s'accordent au mieux avec la composition d'une hydrocinchonine. Trouvé C = 76.90; 76.70; 76.66. H = 8.59; 8.43; 8.13 (Jungfleisch et Léger). Calculé C = 77.02; H = 8.10. Un isomère de la cinchonine exigerait C = 77.47; H = 7.55.

J'avais songé d'abord à expliquer ces différences en admettant la résistance de cette base à la combustion (1). Cette explication ne saurait être maintenue, elle est en contradiction avec les faits que je viens de relater.

La réaction qui donne lieu à la production des cinchonhydrines est l'inverse de celle où, selon W. Kœnigs (2) se forme la β-éthylquinuclidine :



β-Éthyl-γ-iodoéthylpipéridine. β-Éthylquinuclidine.

L'α-cinchonhydrine, chauffée pendant 24 h., avec SO^4H^2 à 50 0/0, se change en un nouvel isomère qui sera étudié sous le nom de γ-*cinchonhydrine.*

β-*Cinchonhydrine.*

Nous avons vu plus haut que, dans les eaux-mères hydroalcooliques du chlorhydrate d'α-cinchonhydrine il existait le chlorhydrate très soluble d'une autre base. L'étude de celle-ci a montré qu'elle était isomère de l'α-cinchonhydrine ; comme elle, c'est une base secondaire pouvant fixer deux acétyles : l'un à l'oxygène, l'autre à l'azote ; le dérivé acétylé obtenu étant à la fois éther-sel et amide.

Dans ces conditions, je crois devoir la désigner sous le nom de β-cinchonhydrine.

Chlorhydrate $C^{19}H^{24}N^2O.HCl + 1\ 1/2\ H^2O$. — Après trois cristallisations dans l'alcool à 50° du chlorhydrate brut d'α-cinchonhydrine, on réunit les eaux mères hydroalcooliques et on les additionne de noir. Après 24 h. de contact à froid et de fréquentes agitations, la solution à peu près décolorée est concentrée dans le vide. On y ajoute son volume d'alcool à 90°.

(1) *Soc. Chim.*, t. 25, p. 270.
(2) *D. ch. G.*, t. 37, p. 3244.

On sépare 24 h. après le chlorhydrate d'α-cinchonhydrine qui a pu se déposer et on concentre l'eau mère dans le vide, à faible volume. Le sel qui cristallise est le chlorhydrate de β-cinchonhydrine à peu près pur. On achève sa purification en le dissolvant à chaud dans le moins possible d'alcool à 50°. Le sel pur cristallise peu à peu en prismes allongés peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool à 95° ou à 50°.

Le chlorhydrate d'α-cinchonhydrine est lui-même peu soluble dans l'eau froide. Ceci explique pourquoi les deux chlorhydrates peuvent cristalliser ensemble pour donner le chlorhydrate de δ-cinchonine obtenu autrefois par Jungfleisch et Léger qui utilisaient l'eau comme dissolvant.

Par contre, les différences de solubilité des chlorhydrates dans l'alcool à 50°, étant beaucoup plus accentuées que dans l'eau, la séparation de ces sels devenait possible. J'ai montré qu'elle pouvait être réalisée.

Analyse. — 0gr,2351 de subst. séchée à 110°, ont donné 0gr,1022 de AgCl ; d'où HCl trouvé = 10.98 ; calculé 11.04 0/0. Eau de cristallisation. — 0gr,2545 de subst. ont perdu, à 110°, 0gr,0194 d'eau ; soit 7.62 0/0. Calculé pour 1 1/2 H^2O 7.55 0/0.

La β-*cinchonhydrine* s'obtient en agitant avec de l'éther la solution aqueuse de son chlorhydrate additionnée d'un excès de NaOH. La solution éthérée, lavée, séchée sur SO^4Na^2, est concentrée par distillation. On est obligé d'interrompre cette opération de temps en temps car la base, qui est facilement soluble dans l'éther au moment où on la met en liberté de ses sels, est fort peu soluble à l'état cristallin et se sépare pendant la distillation en provoquant des soubresauts.

Ce caractère, qui la rapproche de l'α-cinchonhydrine, est encore plus accentué que dans le cas de cette dernière base, c'est ainsi que 100 cc. d'éther bouillant ne dissolvent guère que 0gr,50 de base cristallisée. L'aspect de celle-ci rappelle beaucoup celui de son isomère ; ce sont des aiguilles prismatiques anhydres, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et le chloroforme.

Comme l'α-cinchonhydrine, cette base réduit immédiatement le permanganate acide. Elle donne aussi un dérivé diacétylé. Son point de fusion 155°,8 (corr.) est de plus de 10° supérieur à celui de l'α-cinchonhydrine. Son chlorozincate, comme celui de cette dernière base, est très soluble dans HCl étendu de son volume d'eau.

Pouvoir rotatoire. — 0gr,1485 de subst. séchée à 110°, additionnés de 2 mol. de HCl ; soit 10 cc. de HCl $n/10$ et eau q. s. pour

faire 15 cc., ont donné, à 21°, pour $l = 2$ décim. $a = +2°,1$; d'où $\alpha_D = +106°$.

Après recristallisation dans l'éther, ce pouvoir rotatoire ne change pas sensiblement. Trouvé $\alpha_D = +107°,6$ dans les mêmes conditions expérimentales.

0gr,1456 de subst. séchée à 110°, dissous dans 15 cc. d'alcool absolu, ont donné, à 21°, pour $l = 2$ décim. $a = +1°,4$; d'où $\alpha_D = +72°,16$.

Je résumerai en un tableau les pouvoirs rotatoires des cinchonhydrines α et β et j'y joindrai celui de la δ-cinchonine de Jungfleisch et Léger.

1° Dans l'eau avec 2HCl ; $p = 1$:

	α-Cinchonhydrine.	β-Cinchonhydrine.	δ-Cinchonine de J. et L.
α_D	+196°,8	+106°	+178°,9

2° Dans l'acool absolu ; $p = 1$:

α_D	+139°,8	+72°,16	+125°,2

L'examen de ces nombres montre que la δ-cinchonine de Jungfleisch et Léger était formée d'un mélange d'α et de β-cinchonhydrine.

L'examen des points de fusion conduit à la même conclusion.

	α-Cinchonhydrine.	β-Cinchonhydrine.	δ-Cinchonine de J. et L.
Fusion corrigée..	144°,4	155°,8	150°

Pour leurs δ-cinchonines, Langer trouva 141°,5 à 142° ; Cordier et Löwenbaupt 144°.

Diacétyl-β-cinchonhydrine $C^{19}H^{22}(C^2H^3O)^2N^2O$. — On opère comme pour l'acétylation de l'α-cinchonhydrine. Le liquide obtenu est cependant moins coloré que dans ce dernier cas. L'acétyl-α-cinchonhydrine ressemble complètement à son isomère dont elle possède les propriétés.

Analyse. — On opère comme il a été dit pour son isomère. Acétyle : Trouvé 20.84. Calculé 22.63 0/0.

La production de ce dérivé diacétylé s'explique comme celle du composé isomère. Ce qui a été dit pour l'un s'applique entièrement à l'autre.

γ-*Cinchonhydrine.*

Préparation. — L'α-cinchonhydrine provenant de 7 gr. de chlorhydrate est chauffée, à reflux, pendant 24 h. avec 25 gr. de

SO^4H^2 à 50 0/0. On ajoute 45 cc. d'eau, un excès de NaOH et on agite avec du chloroforme qui s'empare de la base modifiée.

Le résidu poisseux provenant de la distillation du chloroforme est transformé en chlorhydrate. En concentrant la solution aqueuse de ce sel dans le vide, il cristallise d'abord un sel peu soluble sous forme d'aiguilles.

Après élimination de ce sel, la solution distillée à sec dans le vide ne laisse plus qu'un résidu amorphe extrêmement soluble dans l'eau; c'est le chlorhydrate de γ-cinchonhydrine. Pour l'obtenir cristallisé, on redissout le produit dans l'alcool absolu puis on distille dans le vide une partie de cet alcool, ce qui a pour effet de déshydrater la solution. La solution alcoolique concentrée est introduite dans une fiole conique; on verse de l'éther à la surface sans mélanger les deux liquides.

Après 24 h. le liquide est devenu homogène et il s'est formé un abondant dépôt cristallin. Ce sel est divisé avec de l'acétone qui le dissout fort peu mais dissout bien la matière colorante qui le souille.

Après une seconde cristallisation dans l'alcool éther suivie d'un lavage à l'acétone, le chlorhydrate de la nouvelle base est pur. Il forme des aiguilles anhydres.

Analyse. — $0^{gr},3303$ de subst. séchée à 110° ont donné $0^{gr},1394$ de AgCl; d'où HCl = 10.83. Calculé pour $C^{19}H^{24}N^2O.HCl$ 10.98 0/0. La solution neutre de ce sel ne précipite pas par NO^3Ag. Il se forme une solution colloïdale blanchâtre d'où AgCl ne se précipite que par addition d'un excès notable de NO^3H. Les chlorhydrates d'α et de β-cinchonhydrine se comportent de même.

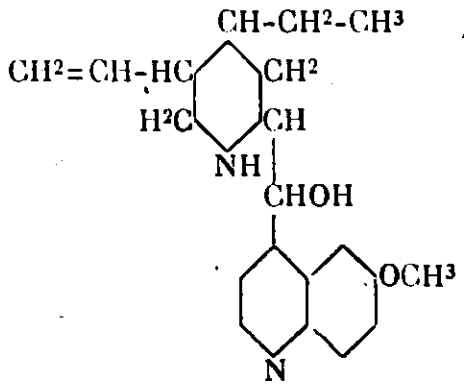
Pouvoir rotatoire du chlorhydrate. — $0^{gr},1574$ de subst. séchée à 110°, additionnés de 1 mol. de HCl; soit $4^{cc},5$ de HCl $n/10$ et eau q. s. pour faire 15 cc., ont donné à 21°, pour $l = 2$ décim., $a = +2°,56$; d'où $\alpha_D = +122°$. Calculé pour la base $+140°,2$.

L'α-cinchonhydrine, dans des conditions à peu près identiques a donné $\alpha_D = +196°,8$. Il y a donc une diminution notable du pouvoir rotatoire par le fait de la transformation de l'α-cinchonhydrine en son isomère γ.

Dans trois mémoires présentés à la Société chimique en 1918 et 1919 (1), j'ai exposé le mécanisme de la formation de trois isomères de la cinchonine : cinchonigine, cinchoniline et apocinchonine. En mai 1919, je disais : « La formation de la δ-cinchonine reste seule inexpliquée. » J'ai tout lieu d'espérer que le présent travail aura pour effet de combler cette lacune.

(1) *Soc. Chim.* (4), t. 23, p. 142 et 329; t. 25, p. 269.

En cherchant à éliminer HI de l'hydroiodoquinine, Skraup (1), obtint la pseudoquinine, isomère de la quinine, ainsi qu'une base qui, selon cet auteur, renfermerait 1 at. de C de moins que la quinine : la niquine. Or, la niquine a fourni à Skraup un dérivé nitrosé. Eu cela, elle se rapproche donc de la δ-cinchonine de Langer ou α-cinchonhydrine, de telle sorte qu'on peut se demander si cette niquine ne se formerait pas comme les cinchonhydrines α et β et par le même processus, donnant ainsi naissance à un isomère de l'hydroquinine : une *quinhydrine* pour employer la nomenclature que j'ai adoptée dans ce mémoire. La formule de la niquine serait alors :



Remarquons que les analyses de Skraup ne s'opposent pas à cette conclusion. En effet, cet auteur a obtenu pour la niquine les nombres suivants :

	1	2	3	4	5	6	7
C.....	72.79	72.39	73.29	73.13	72.63	73.37	72.34
H.....	7.96	7.50	8.29	7.91	7.36	7.67	7.46

La théorie pour $C^{20}H^{26}N^2O^2$ exige : C, 73 61 ; H, 7.97

L'auteur fait observer que les analyses 3 et 4 ont été exécutées dans le tube à baïonnette avec le chromate de plomb. Ce sont ces analyses qui ont donné les nombres de carbone les plus forts, ce qui s'accorde avec la propriété généralement accordée au chromate de plomb d'être un comburant plus énergique que l'oxyde de cuivre.

En somme, sur 7 analyses 3 s'accordent avec la formule d'une hydroquinine : les analyses 3, 4 et 6 ; mais il y a plus, les analyses 2 et 7 correspondent à une combustion incomplète.

Elles indiquent plus de 1 0/0 de carbone en moins que l'exige la formule $C^{20}H^{26}N^2O^2$; elles s'accordent mal, même avec la

(1) *Mon. f. Ch.*, t. 14, p. 428.

formule $C^{19}H^{24}N^2O^2$ admise par Skraup laquelle exige C = 73.07 ; C = 7.69 puisque le déficit en carbone est de 0.7 0/0 environ. Si l'on supprime ces deux analyses qui sont manifestement mauvaises, on arrive à cette constatation que sur les 5 analyses qui restent 3 s'accordent au mieux avec la formule que je propose pour la niquine.

Du reste, Skraup n'a jamais donné une explication satisfaisante du départ de 1 at. de C de la quinine dans sa transformation en niquine. En effet, d'après cet auteur, la niquine prendrait naissance selon l'équation :

$$C^{20}H^{24}N^2O^2 + H^2O = C^{19}H^{24}N^2O^2 + CH^2O$$

Or, Ed. Lippmann et F. Fleissner (1) n'ont jamais rencontré dans les produits de la réaction où se forme la niquine, ni aldéhyde, ni acide formique.

N° 9. — Sur la composition et le pouvoir calorifique de la houille de Kemadsa (Algérie) ; par M. J. A. MULLER et Mlle E. PEYTRAL.

(2.11.1919)

Le gisement de houille dont il s'agit se trouve à 25 kilom. environ à l'ouest de Colomb-Béchar (Sud algérien). Les couches de houille s'y rencontrent entre des assises de grès, dans le terrain carbonifère, à une faible distance de la surface du sol où elles font, avec la verticale, un angle d'environ 30° ; l'épaisseur de ces couches varie de 10 à 50 cm.

La houille de Kemadsa se présente sous la forme d'une matière assez friable, fendillée et dont les fissures sont principalement tapissées d'oxyde ferrique ; sa composition centésimale pratique, faite en déterminant, sur un échantillon moyen bien homogène, l'humidité, les matières volatiles au rouge vif de la houille bien sèche, par chauffage dans un creuset en platine couvert, jusqu'à cessation de dégagement gazeux, et les cendres, a donné les résultats suivants :

Carbone fixe	71.68
Matières volatiles	23.06
Humidité	2.36
Cendres	2.90
	100.00

(1) *Mon. f. Ch.*, t. 14, p. 553.

Le coke provenant du chauffage, dans un creuset en platine couvert, de la houille pulvérisée, a un aspect fritté ; il est très friable.

Les cendres résultant de l'incinération de la houille sont principalement composées d'oxyde ferrique ; l'analyse qualitative y a révélé, en outre, comme éléments métalliques provenant de composés solubles dans l'acide chlorhydrique, du calcium, du sodium, de petites quantités de magnésium et de potassium, ainsi que des traces de cuivre et de manganèse. Sur 100, ces cendres contiennent 6,05 de soufre, à l'état de sulfates et 0,55 de phosphore, à l'état de phosphates.

Pour doser les éléments hydrogène et carbone de la houille, on en a desséché, à poids constant, à 100°, $0^{gr},2569$ dans une nacelle en quartz qu'on a ensuite introduite dans un tube en quartz muni de colonnes d'oxyde cuivrique en fils, de chromate de plomb en grains et de toile de cuivre, puis on en a opéré la combustion dans un courant lent d'oxygène sec et privé de gaz absorbables par la potasse ; finalement on a fait passer dans tout l'appareil un courant d'air pur et sec. On a ainsi obtenu $0^{gr},1069$ d'eau et $0^{gr},7642$ d'anhydride carbonique, masses qui correspondent respectivement à 4,67 0/0 d'hydrogène et à 81,13 0/0 de carbone.

L'azote a été dosé suivant la méthode de Dumas. On a fait deux déterminations de cet élément ; dans la première, $0^{gr},4893$ de houille non séchée ont donné $1^{cc},95$ d'azote mesuré humide à 21° et à 762 mm., dans le second, $0^{gr},3218$ ont donné $1^{cc},32$ d'azote à 17° et 750 mm. ; ces volumes correspondent respectivement à 0,45 et à 0,47 0/0 d'azote.

Dans les combustions des composés phosphorés et peu sulfurés dans la bombe Berthelot, avec de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, la totalité du phosphore et du soufre sont, on le sait, transformés en acides phosphorique et sulfurique libres ou combinés. En brûlant, dans ces conditions, $1^{gr},295$ de houille non séchée, nous avons constaté la formation d'une quantité d'acide phosphorique correspondant à $0^{gr},0200$ de phosphomolybdate d'ammonium qui, en admettant la composition $(MoO^3)^{10}PO^4(NH^3)^3\ 3H^2O$, correspond à $0^{gr},00037$ de phosphore et d'une quantité d'acide sulfurique correspondant à $0^{gr}.0970$ de sulfate de baryum équivalent à $0^{gr},0133$ de soufre. Pour 100 de houille non séchée on a donc trouvé 0,03 de phosphore total et 1,03 de soufre total.

D'après ce qui a été dit de l'analyse des cendres, les quantités de soufre et de phosphore à l'état de sulfates et de phosphates contenues dans 100 parties de houille sont respectivement égales

à $0.0605 \times 2,9 = 0,18$ et à $0,0055 \times 2.9 = 0,016$, soit, en somme, 0,20. D'autre part, en faisant la somme du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre total, du phosphore total, de l'humidité et des cendres, de 100 parties de houille, on trouve, d'après les données précédentes, 92,58; il en résulte que la quantité d'oxygène, en dehors de celle de l'eau, contenue dans 100 parties de houille non séchée est sensiblement égale à $100 - (92,58 - 0,20) = 7,62$.

Ainsi, outre 2.36 d'humidité et 2,90 de cendres, 100 parties de houille de Kemadsa renferment les différentes quantités des éléments suivants :

Carbone	81.13
Hydrogène	4.67
Oxygène	7.62
Azote	0.46
Soufre	0.85
Phosphore	0.01

Le pouvoir calorifique de la houille qui nous occupe a été déterminé par combustion dans la bombe et l'appareil calorimétrique de Berthelot. On a fait deux déterminations; dans la première, $1^{gr},295$ de houille non séchée ont donné, toutes corrections faites, un dégagement de chaleur égal à 10832 calories-grammes et, dans la seconde, $1^{gr},297$ ont donné un dégagement de 10813 cal.-gr. On déduit de ces données que 1 gr. de houille non séchée dégage, en moyenne, 8350 cal.-gr. et que 1 gr. de houille sèche en dégagerait 8552.

Connaissant la composition centésimale pratique d'une houille, on peut aussi en calculer — d'une façon plus ou moins approchée — le pouvoir calorifique à l'aide de la formule de E. Goutal, donnée dans le *Memento du chimiste*.

D'après cette formule, le pouvoir calorifique d'une houille est égal à la somme des produits du nombre qui représente le carbone fixe, par 82 et de celui qui représente les matières volatiles, par 104.28. Appliquée à la houille dont il s'agit ici, la formule de E. Goutal donne ;

Pouvoir calorifique ..... $71.68 \times 82 + 23.06 \times 104.28 = 8282$

Comme on le voit, ce nombre ne diffère que de huit millièmes du pouvoir calorifique trouvé, soit 8350. Or, la formule de E. Goutal a été établie d'après les compositions moyennes et les pouvoirs calorifiques de différentes espèces de houilles : il en résulte que la

concordance très approchée entre le pouvoir calorifique trouvé et le pouvoir calorifique calculé d'après cette formule prouve que la houille de Kemadsa a une constitution voisine de celle d'une houille moyenne, bien que sa teneur en azote, soit 0.46 0/0, soit notablement inférieure à la teneur des houilles en cet élément. Cette faible teneur en azote est une des caractéristiques de la houille qui nous occupe.

Il est une autre remarque sur laquelle on ne saurait trop insister — surtout au point de vue théorique — c'est que, dans leur ensemble, les composés qui constituent la houille de Kemadsa sont assez fortement endothermiques. En effet, la combustion de $0^{gr},8113$ de carbone dégage, au maximum, c'est-à-dire quand il est à l'état amorphe, 6602 cal.-gr. et $0^{gr},0467$ d'hydrogène en dégagent 1611, enfin $0^{gr},0085$ de soufre, à l'état de pyrite, dégagent 29 cal.-gr., soit en somme, 8242 cal.-gr., alors que la combustion de 1 gr. de cette houille en dégage 8350 et se forme, par conséquent depuis ses éléments, avec une absorption d'énergie voisine de 108 cal.-gr. par gramme. Cette absorption d'énergie est probablement due, en grande partie du moins, à la température élevée, provenant d'une compression brusque, à laquelle se sont trouvées soumises les masses carbonées lors de leur transformation en houille.

N° 10. — Sur le dosage de l'acétylène dans les mélanges gazeux ; par M. J. A. MULLER.

(2.11.1919).

Pour doser l'acétylène dans les mélanges gazeux, on peut utiliser la propriété que possède ce gaz de donner, avec une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, un précipité cuprique insoluble, ayant une composition définie et dont un atome-milligramme de cuivre correspond à $11^{cc},2$ d'acétylène pur, mesuré dans les conditions normales de pression et de température.

Le dosage du cuivre dans le précipité d'acétylénure cuivreux se fait exactement en opérant de la façon suivante. On dépose le filtre contenant le précipité encore humide dans une capsule en platine, tarée avec son couvercle, puis on ajoute, goutte à goutte, à l'aide d'une pipette, de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que, après agitation, on ait obtenu une masse fluide homogène ; on couvre alors presque complètement la capsule et on la chauffe très doucement, à l'entrée d'un moufle, de façon à volatiliser lentement l'acide sulfurique en excès. Quand il ne se dégage plus de fumées

blanches, on élève progressivement la température jusqu'au rouge de façon à transformer la totalité du cuivre en oxyde cuivrique et on s'assure, par des pesées successives, après refroidissement sous cloche, que ce résultat est atteint. Le résidu contenu dans la capsule doit être bien noir; s'il était un peu rougeâtre par suite de la présence d'un peu d'oxyde cuivreux, on le traiterait par une petite quantité d'acide nitrique dont on évaporerait ensuite l'excès, pour calciner le nouveau résidu modérément au rouge.

La précipitation à l'état d'acétylénure de l'acétylène contenu dans un mélange gazeux se fait ainsi qu'il suit. Dans un flacon à large ouverture, d'environ 125 cc., bouché à l'émeri, on introduit sous l'eau 70 à 80 cc. de gaz ne contenant au plus — comme c'est généralement le cas — que 10 à 11 cc. d'acétylène. On fait alors pénétrer dans le flacon un tube, fermé par un bout, contenant une solution ammoniacale de chlorure cuivreux (1gr,2 à 1gr,3 d'un magma aqueux à 50 0/0 de chlorure cuivreux, 6 cc. d'ammoniaque concentrée et 5 cc. d'eau), puis on bouche le flacon et on l'agite doucement de façon à mélanger le contenu du tube à l'eau du flacon; quand le liquide est devenu bien clair et que la précipitation de l'acétylène est totale, on débouche le flacon à l'air, on en retire le tube qu'on rince dans le flacon avec une solution aqueuse de chlorure de sodium à 10 0/0, enfin on achève de remplir presque complètement le flacon avec la même solution, puis on acidule franchement tout le contenu du flacon avec de l'acide acétique, on laisse déposer, on filtre et on lave complètement le précipité d'acétylénure.

Afin de vérifier cette méthode de dosage de l'acétylène, j'ai préparé des mélanges de richesses connues en ce gaz, d'air ou de gaz d'éclairage et d'acétylène. Le gaz d'éclairage dont je me suis servi dans ces expériences avait la composition suivante :

Hydrogène	54.5
Méthane	23.0
Oxyde de carbone	7.2
Vapeurs de benzène et de naphtalène	3.2
Acétylène	0.2
Éthylène	0.5
Anhydride carbonique	1.1
Oxygène	1.1
Azote et gaz neutres (par différence)	9.2
	100.0

Ce gaz contenait, en outre, deux dixièmes de milligr. d'ammo-

niaque par litre, mais il ne renfermait pas d'hydrogène sulfuré.

A 68 cc. de gaz d'éclairage, mesuré humide à la température de 17° et à la pression de 756^{mm},7, ce qui correspond à 62^{cc},5 de gaz sec, à 0° et 760 mm., on a mélangé différents volumes d'acétylène pur, puis on a dosé, dans chacun de ces mélanges, en suivant la méthode indiquée plus haut, les volumes, en centimètres cubes d'acétylène qu'ils contenaient en multipliant par $\frac{11,2}{79,6} = 0,1407$ les masses, en milligrammes, d'oxyde cuivrique trouvées. Le tableau suivant résume ces expériences :

	I.	II.	III.	IV	V.
Vol. d'acétylène (à 0° et 760 mm.) ajouté à 62^{cc},5 de gaz.....	cc 2,34	cc 3,63	cc 4,61	cc 6,77	cc 7,05
Vol. d'acétylène dans 62^{cc},5 de gaz.	0,12	0,22	0,12	0,12	0,12
Somme.....	2,46	3,75	4,76	6,89	7,17
Oxyde cuivrique trouvé	mgr 16,6	mgr 27,1	mgr 34,0	mgr 47,6	mgr 50,7
Vol. d'acétylène correspondant . .	cc 2,34	cc 3,81	cc 4,78	cc 6,70	cc 7,13

On a fait une seconde série d'expériences, mais en remplaçant les 68 cc. de gaz d'éclairage, employés dans les essais précédents, par 68 cc. d'air atmosphérique, mesuré humide, à 19° et 754 mm., ce qui correspond à 61^{cc},7 d'air sec, à 0° et 760 mm. On a trouvé les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Vol. d'acétylène ajouté à 61^{cc} d'air.	cc 1,12	cc 2,69	cc 5,47	cc 7,22	cc 10,93
Oxyde cuivrique trouvé.....	mgr 8,0	mgr 19,1	mgr 40,5	mgr 51,3	mgr 77,7
Vol. d'acétylène correspondant...	cc 1,13	cc 2,69	cc 5,70	cc 7,22	cc 10,93

Comme le montrent ces essais, la concordance entre le nombre qui représente le volume d'acétylène ajouté aux mélanges gazeux et celui trouvé par dosage est, en général, satisfaisante.

N° 11. — Caractéristiques de quelques résines de Cochinchine ; par MM. Paul NICOLARDOT et Charles COFFIGNIER

(10.11.1919)

Toutes ces résines nous ont été remises par l'Office colonial, ce qui constitue une garantie d'authenticité.

Les dix échantillons que nous avons examinés se ressemblent

énormément ; ce sont des variétés tendres, ne semblant pas présenter d'intérêt pour la fabrication des vernis. Tous se cassent et se pulvérisent facilement.

Résine de pin de Chine (Pinus timbergia. Nhua Thong). — Morceaux irréguliers, blancs, jaunes et rouges. Certains sont mats, d'autres légèrements brillants ; l'odeur est faiblement aromatique :

D_{15}	1,010
Point de fusion	152°
Chiffre de l'acide	85
Indice de Köttstorfer	117

La dissolution dans la potasse alcoolique N/2 est incomplète ; l'addition d'eau donne un précipité. Insoluble 0/0 : 21,10.

Shorea vulgaris (Chaï xanh). — Morceaux plats ou allongés ; les premiers brun clair et croûteux, les seconds jaune foncé et brillants, sans odeur.

D_{10}	1,060
Point de fusion	142°
Chiffre de l'acide	64
Indice de Köttstorfer	90

Dissolution incomplète dans la potasse alcoolique ; la solution précipite par addition d'eau. Insoluble 0/0 : 41,50.

Shorea hypochra (Chaï sen ven). — Morceaux arrondis ou allongés, ternes ou brillants, jaune clair, jaune rougeâtre et brun foncé. Variété très peu homogène. Les morceaux foncés sont brillants et paraissent plus durs que les autres.

D_{15}	1,043
Point de fusion	148°
Chiffre de l'acide	63
Indice de Köttstorfer	75

Incomplètement soluble dans la potasse alcoolique ; l'addition d'eau produit une émulsion laiteuse. Insoluble 0/0 : 36,70.

Hopea odorata (Chaï vao ven). — Se présente sous l'aspect de la précédente résine ; l'odeur est légèrement aromatique.

D_{15}	1,055
Point de fusion	141°
Chiffre de l'acide	53
Indice de Köttstorfer	81

Dissolution incomplète dans la potasse alcoolique ; émulsion laiteuse par addition d'eau. Insoluble 0/0 : 40,90.

Anisoptera (Chaï ven ven). — Morceaux jaune clair et jaune foncé, en général caverneux, brillants et mats : Certains morceaux avec quantités d'impuretés.

D_{15}	1,049
Point de fusion	134°
Chiffre de l'acide	45
Indice de Köttstorfer	56

Se dissout incomplètement dans la potasse alcoolique ; l'eau donne un trouble laiteux. Insoluble 0/0 : 32,10.

Thorea thoreli (Chaï vang). — Petits morceaux jaunes, rougeâtres et bruns, à odeur aromatique ; en général brillants.

D_{15}	1,072
Point de fusion	66°
Chiffre de l'acide	40
Indice de Köttstorfer	48

Dissolution incomplète dans la potasse alcoolique, trouble laiteux par addition d'eau. Insoluble 0/0 : 22,20.

Natica astrotica (Chaï lan tan Kang). — Provient également du Cambodge. Morceaux ternes, jaune clair et jaune foncé. Quelques morceaux blancs et brillants. Légère odeur aromatique.

D_{15}	1,040
Point de fusion	162°
Chiffre de l'acide	73
Indice de Köttstorfer	76

Incomplètement soluble dans la potasse alcoolique, trouble laiteux par addition d'eau. Insoluble 0/0 : 57,40.

Hopea Pierrei (Chaï tun Kien). — Se présente sous le même aspect que la précédente résine.

D_{15}	1,061
Point de fusion	156°
Chiffre de l'indice	68
Indice de Köttstorfer	89

Dissolution incomplète dans la potasse alcoolique, émulsion laiteuse par addition d'eau. Insoluble 0/0 : 36,20.

Hopea dealbata. — Morceaux allongés, ternes, d'un jaune franc ; odeur légèrement aromatique.

D_{15}	1,072
Point do fusion	163°
Chiffre de l'acide	64
Indice de Köttstorfer	100

Se dissout incomplètement dans la potasse alcoolique, trouble laiteux par addition d'eau. Insoluble 0/0 : 34,20.

Chaïden (espèce indéterminée). — L'aspect est le même que celui de la précédente résine.

D_{15}	1,090
Point de fusion	164°
Chiffre de l'acide	61
Indice de Köttstorfer	104

Incomplètement soluble dans la potasse alcoolique, trouble laiteux par addition d'eau. Insoluble 0/0 : 44,30.

Nous examinons en ce moment l'action sur ces résines des divers dissolvants. Ces déterminations permettront de se rendre compte définitivement de la valeur de ces résines au point de vue de l'industrie des vernis.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Températures critiques de dissolution dans l'aniline des principaux carbures d'hydrogène renfermés dans les essences de pétrole ; G. CHAVANNE et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **168**, p. 1111 ; 6.1919). — Les auteurs ont déterminé la valeur de la température critique de dissolution avec l'aniline des constituants essentiels des essences de pétrole bouillant à T $<$ 150°. Les carbures acycliques sat. ont une constante très voisine ; moyenne : 71. Pour les carbures acycliques ayant un groupe CH^3 substitué en β, cette moyenne est de 74,4. La propr. parait donc indépendante de la grandeur moléculaire, et liée à la structure. La fonction chimique a une influence marquée : les carbures aromatiques ont une miscibilité parfaite avec l'aniline, tandis que leurs dérivés d'hydrogénation possèdent une T critique assez élevée (cyclohexane : 31°). Le point d'éb. et D s'élèvent parallèlement. Pour les carbures isomères, la c^te critique et D suivent une marche inverse.

R. FABRE.

Application de la température critique de dissolution (T. C. D.) dans l'aniline à l'analyse sommaire d'une essence de pétrole ; G. CHAVANNE et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. 70 ; 7.1919). — L'analyse sommaire est la détermination globale des constit. aro-

matiques (Ar) et cycliques sat. (C.). Si l'on détermine la T. C. D. dans l'aniline de l'essence totale et de l'essence privée des carbures aromatiques par agitation avec le mélange sulfonitrique, les expériences des auteurs permettent d'établir les formules suivantes, où T_1 et T_2 sont les T. C. D. des carbures aromatiques (Ar) et des carbures cycliques sat. (C.) :

$$Ar = 1,18(T_2 - T_1)$$

$$C = \frac{72 - (T_2 + 0,2)}{72 - 39,5}(100 - Ar)$$

Carbures acycliques : Ac = 100-Ar-C. R. FABRE.

Cryoscopie dans le tétrabromure d'acétylène ; LESPIEAU (*C. R.*, t. **169**, p. 31; 7.1919). — Le tétrabromure d'acétylène a son point de solidification notablement abaissé par la présence de petites quantités d'impuretés. Il possède donc une c^te cryoscopique élevée et égale à 217. Celle-ci étant 12 fois celle de H^2O, on pourrait étudier des sol. 12 fois plus étendues, si ce bromure n'était pas 3 fois plus dense que H^2O. Le cyclohexane a une c^te de 205 ; c'est un mauvais solv. cryoscopique, car il donne des résultats anormaux, si les sol. ne sont pas très étendues. Il semble que les bons solv. cryoscopiques sont ceux qui ne sont pas trop neutres au point de vue chimique vis-à vis du corps dissous. R. FABRE.

Coefficients de température des réactions catalysées et non catalysées ; N. R. DHAR (*Ann. de Chim.*, (9), t. **11**, p. 130-223 ; 3.4.1919). — Les coeff. de T. de réaction diminuent avec l'emploi de catalyseurs positifs (SO^4H^2 dans l'action de PO^3H^3 sur $Cr^2O^7K^2$), et augmentent avec des catalyseurs négatifs ($MnCl^2$ dans la même réaction). Les recherches de l'auteur ont porté sur de nombreuses réactions d'oxydation et de réduction, en présence de ces 2 sortes de catalyseurs, à T variant entre 25° et 60°. La lumière catalyse positivement, le coeff. passant de 6,73 à l'obscurité à 3,40 à la lumière diffuse, dans l'action de $C^2O^4K^2$ sur 1. Ces divers résultats obtenus permettent de conclure que le coeff. de T de réaction est d'autant plus petit que l'ordre de réaction est plus élevé. R. FABRE.

Interversion du saccharose par ionisation mécanique de l'eau ; J. E. ABELOUS et **J. ALOY** (*C. R.*, t. **168**, p. 1125 ; 6.1919). — L'interversion du saccharose en sol. aqu. nécessite l'ionisation de l'eau. H^2O distillée pure n'est que très faiblement ionisée, mais

son ionisation peut être augmentée par des actions mécaniques comme la pulvérisation. Les essais ont été faits à T du laboratoire, au moyen d'un pulvérisateur de Richardson, en projetant le liquide pulvérisé dans un ballon tubulé. L'addition d'un électrolyte (NaCl) en sol. $n/10$ augmente l'interversion. Les antiseptiques qui entravent le développement de l'aspergillus empêchent aussi l'hydrolyse du saccharose (NO^3Ag,KCN au milliardième). Ils agiraient donc sur la cellule vivante et les diastases de même que sur la substance transformable par celles-ci. Si l'on multiplie les pulvérisations, on n'observe pas un accroissement constant du sucre interverti. R. FABRE.

Inflammation spontanée des mélanges d'air et de vapeur d'éther; **E. ALILAIRE** (*C. R.*, t. **168**, p. 729; 4.1919). — Un mélange d'air et de vap. d'éther peut s'enflammer spontanément, sans catalyseur, vers 190°; il suffit que la quantité d'éther soit d'environ 1 gr. par litre. La flamme, bleue très pâle, est visible seulement à l'obscurité. On trouve, dans les produits de la combustion, CH^2O, C^2H^4O, $C^2H^4O^2$ et CO^2. R. FABRE.

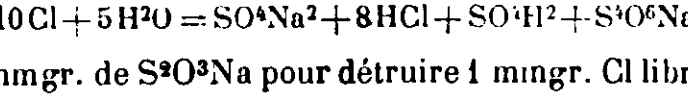
Spectroscopie des rayons X : sur le spectre d'absorption L du radium; **DE BROGLIE** (*C. R.*, t. **158**, p. 854; 4.1919). — En déterminant le spectre d'absortion pour les rayons X du sulfate de radium solide contenu dans un tube de verre capillaire placé devant la fente du spectrographe, on obtient la bande d'absorption L_2 du Ra, dont la discontinuité se place à $\lambda = 0,659.10^8$ cm., assignant à Ra le nombre atomique $N = 88$, d'accord avec les prévisions. R. FABRE.

Sur une conséquence importante de la synthèse industrielle de l'ammoniaque; **G. CLAUDE** (*C. R.*, t. **168**, p. 1001; 5.1919). — La synthèse de NH^3 semble être la solution d'avenir du problème de N. Le but essentiel de la fixation de N est la fabrication des engrais. Pour cela on peut utiliser la combinaison de NH^3 synthétique avec Cl de NaCl perdu dans l'industrie de la soude, au lieu de SO^4H^2 coûteux. NH^4Cl constitue un engrais moins lourd et moins cher à poids de N égal que $SO^4(NH^4)^2$. Chaque tonne de N fixé donne, comme sous-produit, plus de 3 tonnes de CO^3Na^2.

R. FABRE.

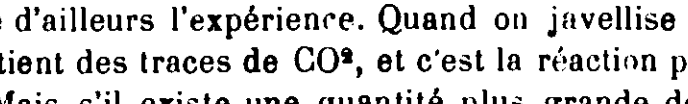
Action de l'hyposulfite de sodium sur les hypochlorites;

F. DIENERT et **F. WANDENBULCKE** (*C. R.*, t. **169**, p. 29 ; 7.1919). — Les 2 réactions suivantes s'accomplissent :



$$8Cl + S^2O^3Na^2 + 5H^2O = 2SO^4NaH + 8HCl$$
$$2Cl + 2S^2O^3Na^2 = S^4O^6Na^2 + 2NaCl$$

et on peut écrire la réaction finale :



$$3S^2O^3Na^2 + 10Cl + 5H^2O = SO^4Na^2 + 8HCl + SO^4H^2 + S^4O^6Na^2 + 2NaCl$$

Il faut 2 mmgr. de S^2O^3Na pour détruire 1 mmgr. Cl libre, comme le démontre d'ailleurs l'expérience. Quand on javellise une eau, celle-ci contient des traces de CO^2, et c'est la réaction précédente qui a lieu. Mais s'il existe une quantité plus grande de CO^2, on procédera à un essai de laboratoire, afin d'éviter l'emploi d'un excès d'hyposulfite nocif, car son action dépend de la réaction du milieu.

R. FABRE.

Sur un nouveau procédé de dosage du mercure par le zinc en limaille; **M. FRANÇOIS** (*C. R.*, t. **166**, p. 950 ; 6.1918). — Zn, en liq. ac., ppte Hg de ses sels et est sol. dans HCl, tandis que Hg y est insol. Hg, libéré de l'amalgame de Zn, se réunit, sous l'influence de HCl, agissant comme décapant, en un globule unique facile à peser, après lavage et dessiccation à froid sur SO^4H^2. Cette méthode s'applique à tous les sels de Hg, sauf à HgS. Si le sel est insol., il suffit de le pulvériser finement. HgS est transf. en SO^4Hg par une sol. de Br dans HBr. Zn employé doit être pur et complèt' sol. dans SO^4H^2 et HCl étendus.

R. FABRE

Méthode de dosage des halogènes, du soufre et de l'azote en présence du mercure; **M. FRANÇOIS** (*C. R.*, t. **166**, p. 1000; 6. 1918). — Le proc. de dosage de Hg par la limaille de Zn (voir extrait précédent) permet des dosages faciles des halogènes, S et N. L'halogène se combine à Zn et son dosage est dès lors facile. Le cinabre est traité par une sol. de Br dans HBr et abandonné 24 h. L'add. de Zn permet la sép. de SO^4Zn et l'on titre en SO^4Ba. On sait que les comp. de Hg, qui contiennent NH^3 sous une forme quelconque, passent sous l'influence des alcalis fixes, à l'état de dér. ammoniés qui ne dégagent pas NH^3 par les alcalis B^ts. Zn permet la sép. de Hg et NH^3 peut dès lors être dosé par dist.

R. FABRE.

Sur le dosage du zirconium ; **P. NICOLARDOT** et **A. REGLADE** (*C. R.*, t. **168**, p. 348; 2.1919). — Le phosphate de NH^3, en milieu ac. (20 0/0 SO^4H^2) est un réactif caractéristique de Zr, en présence de Fe, Cr et Al, puisque Bi, qui, seul, ppte dans ces conditions, lui est rarement associé ; on transf. par calcination en pyrophosphate

grisâtre. Le coef. à employer pour ZrO^2 est 0,487 ; pour Zr, il est de 0.36. R. FABRE.

Sur le dosage du lactose ; E. HILDT (*C. R.*, t. **167**, p. 756 ; 11.1918). — Le lactose du lait, déféqué par PO^3H, subit une hydrolyse partielle, surtout dans les échantillons bichromatés. Pour avoir un résultat exact, on rend l'hydrolyse complète, non avec ac. minéraux, qui détruisent du galactose à 100°, mais avec de l'ac. benzène- ou phénol-sulfonique en sol. à 1 0/0. Par 4 heures de chauffage à 100°, on obtient d'excellents résultats, et l'on fait le dosage avec une liq. cupropotassique titrée en lactose dédoublé. Le déficit en sucre que l'on constate dans le dosage du lactose effectué sur l'extrait à 100° peut s'expliquer par les réactions des polypeptides sur les sucres réducteurs (voir *Bull.* (4), t. **23**, p. **115**) surtout sensibles à chaud. R. FABRE.

Préparation simplifiée du réactif cupro-sodique pour la recherche et le dosage des substances sucrées (solubilité de l'hydrate cuivrique dans NaOH et KOH) ; Ed. JUSTIN-MUELLER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (9), t. **19**, p. 18-20 ; 1.1919). — Se basant sur la sol. de l'hydrate de Cu dans les lessives alcalines, dans des conditions déterminées (voir *Bull.* (4), t. **25**, p. 665), l'auteur propose la formule suivante : 100 cc. lessive NaOH à 39° B° (33.69 NaOH 0/0) sont additionnés lentement et en remuant de 20 cc. SO^4Cu à 10 0/0. Cette liq. se conserve bien et a une sensibilité semblable à celle de la liqueur de Fehling ordinaire.

R. FABRE.

Sur les conditions d'utilisation de l'appareil de Schilling, pour le contrôle de l'hydrogène industriel ; F. BOURION et **Ch. COURTOIS** (*C. R.*, t. **168**, p. 232 ; 1.1918).

Sur la constitution d'un sel de plantes provenant du Cameroun ; A. LACROIX (*C. R.*, t. **166**, p. 1013 ; 6.1918). — Dans les régions africaines où il n'existe pas de gisements salifères, les indigènes utilisent un sel extrait par lixiviation des cendres de divers végétaux aquatiques. Celui extrait au moyen d'une graminée, le *Panicum crus Galli*, est gris jaunâtre, à grains grossiers. Sa composition minéralogique est la suivante : KCl (sylvine) : 83,46 ; NaCl : 3,09 ; $MgCl^2$: 1,30 ; $(SO^4)^2CaK^2.H^2O$ (syngénite) : 7,12 ; SO^4K^2 : 3,94 ; SiO^2 : 0,14 ; matières organiques, etc. : 1,51. On retrouve donc l'association de 2 minéraux, la sylvine et la syngénite, qui dans la nature se rencontrent dans des gisements salifères. R. FABRE.

La fabrication des pâtes à papier, etc., avec les feuilles mortes; K. BRAMSON (*C. R.*, t. **166**, p. 853; 5.1918). — Les nervures des feuilles mortes sont une matière première pour la pâte à papier, et la poudre du limbe peut servir d'aliment pour les bestiaux, ou être soumise à la distillation sèche donnant un charbon poreux, agglomérable, riche en calories (6500 à 7000), un goudron, de l'ac. pyroligneux et C^3H^6O. Une tonne de feuilles mortes fournit 250 kg de pâte à papier, 200 kg de charbon, 30 kg de goudron, 1 kg $C^2H^4O^2$ et $0^{kg},600$ C^3H^6O. R. FABRE.

Sur la carbonisation et la distillation des tourbes, sciure de bois, ordures ménagères et autres produits organiques légers; C. GOLAINE et **C. HOULBERT** (*C. R.*, t. **166**, p. 854; 5.1918). — La dist. de ces produits en cornues tournantes permet d'obtenir, CH^3OH, $C^2H^4O^2$, NH^3 et des goudrons. R. FABRE.

Traitement des eaux de lavage dans la fabrication de la soie artificielle; M. de CHARDONNET (*C. R.*, t. **166**, p. 783; 5.1918). — Les eaux provenant du lavage des pyroxyles, d'une part, et de la dénitration, d'autre part, mélangées, contiennent par m^3 : NO^3H, $0^{kg},650$; SO^4H^2, $1^{kg},100$; S, $0^{kg},175$; Ca, $0^{kg},110$. Ces eaux d'évacuations ac. sont neutralisées dans des réservoirs contenant du calcaire concassé. S donne une teinte opaline qu'on peut masquer par add. de riblons de Fe qui s'y combine en donnant une col. noire. Ces eaux sont très fertilisantes et nullement nocives.

R. FABRE.

Sur les coupes des soies artificielles; M. de CHARDONNET (*C. R.*, t. **167**, p. 189; 9.1918). — Alors que les brins de soie naturelle offrent, en coupe, l'aspect d'un triangle dont les angles seraient arrondis, les soies artificielles obtenues par pptation présentent un cercle plus ou moins parfait, celles filées dans l'eau ont des formes étoilées et celles filées à l'air, ont une coupe beaucoup moins contournée. R. FABRE.

Essai des comprimés; F. RICHARD (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 5-18; 1.1919). — Détermination du poids moyen, des caractères physiques; extraction du principe actif et des excipients (sucres, talc, amidons, etc...). Identification du principe actif, après séparation, par ses constantes physiques, et ses réactions spécifiques. Application aux comprimés d'antipyrine, d'aspirine et de quinine. R. FABRE.

Sur le pouvoir absorbant de la terre sèche ou humide vis-à-vis du chlore gazeux; D. BERTHELOT et **R. TRANNOY** (*C. R.*,

t. **168**, p. 121 ; 1.1919). — Résultats du même ordre que ceux de Lapicque et Barbé (*Bull.* (4), t. **25**, p. 679). Le pouvoir absorbant de la terre végétale humide est 2 fois supérieur à celui de la terre sèche, l'augmentation d'humidité exaltant le pouvoir absorbant propre de celle-ci. R. FABRE.

Le biberon de cristal, cause possible d'intoxication par le plomb ; GUERBET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 292-294; 11.1918). — Le lait, stérilisé dans des flacons de cristal, contient des proport. de Pb pouvant atteindre 0gr.009 0/00. R. FABRE.

Sur quelques préparations de café proposées pour les armées ; M. BALLAND (*C. R.*, t. **168**, p. 423; 9.1918).

Quelques examens chimiques des urines et du sang dans la grippe actuelle ; G. PATEIN et G. COLOMBET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 857-363 ; 12.1918).

Conserves de lait ; M. BALLAND (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 363-365 ; 12.1918). — Analyse de laits concentrés et desséchés de provenances diverses. R. FABRE.

Analyse d'une poudre d'œufs de poule ; L. GARNIER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **18**, p. 353-357; 12.1918). — Produit de bonne qualité et de valeur alimentaire réelle. Un œuf de poule correspond à 15 gr. de poudre d'œufs. R. FABRE.

Sur un mode d'embaumement mercuriel à l'époque médiévale ; G. A. LE ROY (*C. R.*, t. **167**, p. 996; 12.1918). — Emploi de Hg métallique, à l'état d'onguent balsamo-mercuriel.

R. FABRE.

L'intoxication arsenicale dans les industries de la houille et de ses dérivés (intoxication houillère arsenicale) ; Ad. BAYET et Aug. HOSSE (*C. R.*, t. **168**, p. 704 ; 8.1919). — On sait que de nombreux charbons sont riches en pyrites arsénifères ; c'est ce qui explique l'intoxication arsénicale très répandue, frappant un très grand nombre d'ouvriers (asphalleurs, ramoneurs, distillateurs de goudron, fabricants de noir de fumée ou d'agglomérés, etc...) et ayant la houille comme point de départ. R. FABRE.

Les laits concentrés et l'alimentation des malades et blessés en campagne ; M. MASSY (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 129-133 ; 3.1919).

LA QUESTION DES COMPLEXES

DE LA

CHIMIE MINÉRALE

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 5 décembre 1919.

Par M. G. URBAIN

Professeur à la Sorbonne.

Monsieur le Président,

Mesdames, Messieurs,

La chimie des complexes minéraux est trop vaste pour qu'il soit possible d'envisager ses divers problèmes dans une conférence dont le temps est nécessairement très limité. Je puis tout au plus situer sa place dans la science chimique, entre la chimie organique et la chimie minérale considérées sous leur forme classique; signaler celles des méthodes de ces sciences qui lui conviennent, tout en limitant le domaine de leur efficacité, et faire une allusion aux progrès qu'elle peut attendre de la chimie physique et plus spécialement de l'électro-chimie.

De ce point de vue, la question est encore, sans doute, trop vaste. Je devrai, à mon grand regret, sacrifier les faits particuliers au bénéfice des généralités qu'ils devraient illustrer. Mais je m'adresse au public le plus instruit en la matière, et j'escompte sa bienveillance.

§ 1. *Trois écoles : trois points de vue.* — Jetant sur la chimie un regard d'ensemble, l'analyse des faits nous montre d'abord les éléments, puis leurs composés les plus simples, enfin leurs composés complexes.

En première approximation, les composés complexes sont aux composés simples ce que ceux-ci sont aux éléments.

C'est là une manière de voir que les chimistes organiciens admettent lorsqu'ils considèrent les combinaisons moléculaires organiques que leur systématique unitaire ne leur permet pas de prévoir.

Alors que les corps organiques les plus fréquents se présentent comme des blocs dans lesquels on ne peut distinguer de molécules composantes, les combinaisons moléculaires, plus exceptionnelles, apparaissent comme des anomalies. Les chimistes organiciens désignent ces combinaisons du nom de *complexes*.

En chimie minérale où foisonnent les sels doubles et autres produits d'addition, tels que les sels hydratés, le dualisme apparaît comme la règle. Ce qui semble anormal, c'est l'existence de blocs dans lesquels l'idée dualistique fait survivre des molécules constituantes qui ont perdu toute individualité. C'est à ces blocs que les chimistes minéraux réservaient le nom de *complexes*.

Entre la manière de voir des uns et celle des autres, la contradiction est flagrante. Il est clair que les idées sur les complexes sont indécises. C'est là un fâcheux effet de la spécialisation. Une science bien faite ne saurait s'accommoder de contradictions.

Sous ce désaccord couve l'ancien conflit des doctrines unitaire et dualistique. Il ne s'agit plus de faire prévaloir l'un ou l'autre de ces systèmes, sous prétexte d'unité de doctrine. Dans chacun d'eux, on fait abstraction des phénomènes qui justifient l'autre. L'unité de doctrine ne serait dès lors qu'un prétexte pour couvrir des rivalités d'écoles. Ce point de vue ne présente plus aucun intérêt. Ce qui en présente ce sont les faits, dont l'un et l'autre système font des représentations, et qui donnent à la chimie deux aspects qu'il est absurde d'opposer.

Mais avant d'aborder le fond même de cette question, je dois vous signaler qu'il existe une troisième conception du complexe, différente des deux autres, mais qui a ceci de commun avec elles qu'elle vise encore les anomalies d'une doctrine. Cette conception est celle des électrochimistes, et la doctrine est celle des ions.

D'après la forme primitive de la théorie des ions, les métaux, ions positifs, doivent, durant l'électrolyse de leurs sels en solution aqueuse, cheminer vers la cathode; le reste de la molécule saline, constituant l'ion négatif, doit cheminer vers l'anode. Les conséquences de cette idée simple sont loin de se vérifier rigoureusement. Dans bien des cas, les métaux cheminent également vers l'anode. Cette anomalie s'interprète à la faveur d'une notion nouvelle : celle d'ion *complexe* négatif dans lequel le métal serait engagé, perdant ainsi sa qualité primitive d'ion simple positif.

Ainsi il existe, au sujet des complexes, trois points de vue distincts où se manifestent nettement des préférences de spécialistes.

Peut-on les concilier en une commune synthèse ?

C'est ainsi qu'à mon sens se pose la question des complexes.

§ 2. *Des faits.* — Il est évident que les trois manières de voir épousent de la façon la plus immédiate trois ordres distincts de faits dont la réalité est indiscutable.

Il ne s'agit pas de choisir l'une à l'exclusion des autres, en faisant appel à des raisons d'ordre statistique dont le caractère serait contingent, voire arbitraire ; mais bien de déterminer entre quelles limites les unes et les autres sont applicables. Nous nous placerons ainsi sur le terrain de la critique.

Tout d'abord, il paraît nécessaire de considérer indifféremment comme des complexes aussi bien les corps qui se présentent comme des agrégats de molécules que ceux qui se présentent comme des agrégats de radicaux. Cette dénomination très générale sera justifiée si l'on établit que la différence de comportement des corps qui sont dans l'un ou l'autre cas n'est pas essentielle, c'est-à-dire si l'on montre qu'il n'existe pas entre les deux cas une barrière infranchissable.

Considérons, par exemple le chloroplatinate de potassium. De sa solution aqueuse, le nitrate d'argent ne précipite pas du chlorure d'argent, mais bien du chloroplatinate d'argent.

L'ammoniaque ne précipite pas d'hydroxyde platinique. Ce sel se présente comme un agrégat de deux sortes de radicaux, l'un complexe ($PtCl^6$) et l'autre simple K. Il est logique de le formuler $[PtCl^6]K^2$.

Considérons, d'autre part, le sel d'étain dont la composition est la même. Dans sa solution aqueuse, le nitrate d'argent précipite tout le chlore à l'état de chlorure d'argent ; l'ammoniaque précipite tout l'étain à l'état d'hydroxyde stannique. C'est là une incontestable combinaison moléculaire, puisqu'il est aisé d'y reconnaître, par leurs propriétés chimiques, les deux constituants de sa représentation dualistique, $SnCl^4,2KCl$, qui se trouve par cela même justifiée.

Naturellement les comparaisons précédentes ont été faites dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à la température ordinaire. Mais répétons-les sur le sel de platine à aussi haute température que possible, ce sel se comportera alors sensiblement comme se comportait le sel d'étain. Inversement répétons-les à la plus basse température possible sur le sel d'étain, celui-ci se comportera à son tour sensiblement comme se comportait le sel de platine.

Ces deux sels ont non seulement des compositions semblables, mais encore ils sont isomorphes, ainsi que la plupart des dérivés stanniques et platiniques de même composition.

Or, la syncristallisation prouve, ainsi que je l'ai établi en développant un résultat obtenu par Duhem et en généralisant la notion d'isomorphisme, l'égalité de tous les coefficients thermoélastiques moléculaires. L'analogie s'étend à toutes les propriétés tant mécaniques et thermiques que chimiques, pour l'excellente raison qu'elles sont thermodynamiquement interdépendantes. Elle s'étend d'ailleurs beaucoup plus loin, sans qu'aucune doctrine puisse actuellement en rendre bien compte.

L'isomorphisme avec égalité de composition chimique est apparu de tout temps, à juste titre, comme le critère le plus étroit de l'analogie.

Il existe, parmi les complexes, diverses séries isomorphes de composés de même type, dont les uns se présentent, dans les conditions habituelles de l'expérimentation chimique, comme des agrégats de molécules réelles et les autres comme des agrégats de radicaux. C'est dans ce sens qu'il faut rechercher l'unité de doctrine et non dans les représentations dont la valeur est liée à des contingences d'ordre expérimental ou strictement pratique.

§ 3. *Le complexe parfait.* — Ainsi, complexes sont les combinaisons moléculaires et complexes également les agrégats de radicaux. Je désigne toutefois ces derniers du nom de *complexes parfaits.* Les complexes platineux, platiniques, rhodiques, iridiques, cobaltiques sont des complexes approximativement parfaits. Tous ces métaux sont groupés dans la huitième colonne du tableau de Mendeleef. Ils sont tous élevés dans la hiérarchie des métaux. Les électro-chimistes expriment cette idée en disant de ces métaux que leur tension de polarisation est faible. D'une manière générale, la tendance à entrer dans des radicaux complexes est d'autant plus grande pour un métal qu'il est moins électro positif, et pour un métalloïde qu'il est moins électro négatif (Abegg). Cette règle n'est d'ailleurs qu'approximative ; mais à défaut de mieux, il faut savoir se contenter d'approximations.

Ce qui est certain, c'est que jamais les métaux alcalins, alcalino-terreux et ceux du groupe des terres rares ne sont engagés dans des radicaux complexes parfaits de nature strictement minérale.

§ 4. *La chimie organique, chimie de complexes parfaits.* — Ma définition du complexe fait de la chimie organique une chimie de complexes. Les corps organiques sont d'une manière générale

des complexes tout à fait parfaits, alors que, dans la chimie minérale, on ne trouve guère que des complexes se rapprochant ou s'écartant plus ou moins de l'état parfait. Il est clair qu'entre le corps organique et le franc sel double il y a toutes les transitions possibles. La combinaison moléculaire organique devient, dans cette classification, un complexe d'ordre supérieur.

§ 5. *Le dualisme des thermodynamiciens.* — Les chimistes organiciens ont d'excellentes raisons de tenir à leurs représentations unitaires. A leurs yeux, ces raisons sont à la fois d'ordre pratique et d'ordre théorique.

Aux yeux d'un chimiste thermodynamicien elles sont seulement d'ordre pratique. Il est aisé d'expliquer pourquoi. Et ici nous touchons le point de philosophie chimique qui introduit dans la chimie sa véritable unité.

Alors que, pour l'organicien, le guide fécond est la valence, le guide fécond pour le thermodynamicien, qui se cantonne volontiers dans les systèmes hétérogènes, est la variance. Ce sont là deux guides qui, entre certaines limites, font figure d'invariants. Ce sont les deux pôles opposés de la pensée chimique. Entre ces deux pôles, la chimie des complexes minéraux voisins de l'état parfait jette un pont. En effet, ceux-ci forment la transition entre les sels doubles que régit la loi des phases, et les composés organiques que régit — on régissait, il y a quelque temps encore — la loi de l'invariabilité de la valence du carbone.

La première affirme dans la molécule complexe l'existence de constituants réels que nie la seconde. Pour les thermodynamiciens le dualisme s'impose. Ils ne répugnent pas à considérer, comme le faisait Berthelot, l'alcool comme un hydrate d'éthylène. Ils sont tout prêts de n'y voir qu'un cas particulier du système éthylène-eau.

Ce qui justifie ce point de vue, c'est que la transformation par voie réversible de l'alcool en éthylène et eau est avant tout, pour eux, une question de conditions extérieures.

En effet, la transformation de l'alcool en éthylène et eau correspond à une absorption de chaleur. Elle est donc réversiblement possible à haute température ; elle serait de plus favorisée par un abaissement de la pression conformément aux lois du déplacement de l'équilibre. Les thermodynamiciens considèrent que la dissociation est toujours possible, et par conséquent le dualisme toujours soutenable. S'ils ont raison en droit, les organiciens auraient tort, également en droit, de soutenir le contraire; et alors la notation unitaire se justifierait seulement pour des raisons d'ordre pratique.

Mais voilà par où pèche cette manière de voir : de ce qu'une réaction est thermodynamiquement possible, il ne s'ensuit pas qu'elle doive se produire nécessairement. Il peut arriver que, dans les conditions requises de possibilité, la réaction en question ne se produise pas, faute d'un catalyseur pour la déclancher ; ou bien que quelque autre réaction, correspondant à un état final plus stable, se produise de préférence. Enfin, ce qui est beaucoup plus probable dans le cas de corps organiques, les conditions de réversibilité peuvent être tout à fait hors de notre portée.

Ainsi, la contingence du point de vue des thermodynamiciens est indiscutable. Celle du point de vue actuel des chimistes organiciens ne l'est d'ailleurs pas moins. Voici pourquoi : les lois de dérivation par substitution à partir de types primitifs ne sont applicables que dans un intervalle assez étroit de température. La presque totalité des corps organiques se décomposent quand on les chauffe un tant soit peu. Ces décompositions ont un caractère spontané et irréversible. Elles n'obéissent à aucune des réactions régulières de la systématique classique. La synthèse du goudron, si fâcheusement fréquente, est essentiellement *irrégulière*.

§ 6. *Chimies d'espèces instables.* — Si l'on chauffe exagérément les complexes presque parfaits de la chimie minérale, ils se décomposent avec les caractères de spontanéité et d'irréversibilité qui sont précisément ceux des pyrogénations organiques. De ce point de vue, la chimie des complexes parfaits de la chimie minérale se rapproche beaucoup de la chimie organique. Nous allons voir qu'il existe entre les deux bien d'autres caractères communs.

Tout d'abord fixons notre attention sur les phénomènes de décomposition spontanée sous l'influence de la chaleur. Plus la température est élevée, plus la décomposition est rapide. L'élévation de la température ne fait qu'accroître une vitesse de réaction possible à plus basse température. Les catalyseurs ne font qu'accélérer de telles transformations spontanées. De sorte que si, à la température ordinaire, cette vitesse pouvait être rendue suffisamment sensible, nous verrions la plupart des composés organiques se décomposer spontanément. Si cette vitesse était plus grande encore, ces composés n'existeraient pas. Combien d'entre eux résistent d'ailleurs à l'action du temps? Comptez les fossiles de la chimie organique : l'ozokérite, un goudron ; quelques carbures, quelques résines et surtout la houille.

Les composés platineux, platiniques, rhodiques, iridiques, cobaltiques ne se comportent pas autrement. Ce qu'il en reste de la collection que mes prédécesseurs à la Sorbonne m'ont léguée est

lamentable. Dans la nature, on ne trouve le platine et les autres corps de sa famille qu'à l'état métallique.

Si des composés ne se conservent pas, c'est qu'apparemment ils sont instables. Et quelque paradoxal que cela puisse paraître à qui n'a pas réfléchi à la question, plus, dans la chimie d'un élément, les composés sont instables, plus ils sont nombreux Il n'est pas nécessaire d'insister sur la multiplicité des composés organiques. La chimie des composés platiniques et cobaltiques est presqu'aussi foisonnante.

Alors que, dans la chimie des métaux les plus électro positifs, les espèces stables peuvent seulement subsister, dans la chimie des métaux peu électro positifs comme dans celle du carbone, métalloïde très peu électro négatif, on trouve à côté d'un nombre nécessairement restreint de corps, stables dans les conditions ordinaires, une infinité de corps instables.

La chimie des complexes minéraux voisins de l'état parfait apparaît donc ainsi que la chimie organique comme une chimie d'espèces instables.

Pour les chimistes thermodynamiciens auxquels cette argumentation ne paraîtrait pas probante, j'aurai recours à une considération qui est de nature à les frapper davantage. Il est évident que la plupart des espèces organiques et des complexes parfaits de la chimie minérale ne sont pas des systèmes en équilibre chimique. J'en appelle aux nombreux isomères que l'on rencontre dans les deux domaines. S'il y avait équilibre, le nombre des espèces susceptibles de coexister serait rapidement limité par la loi des phases. Un seul constituant : donc trois phases c'est-à-dire trois espèces au maximum dans des conditions déterminées.

On peut réunir de nombreux isomères, mutuellement solubles sans que leur nombre se réduise nécessairement. Tout se passera en général comme s'il y avait autant de constituants indépendants que d'isomères réunis. Il n'y a donc pas équilibre.

§ 7. *Contrainte chimique.* — Cette absence d'équilibre étant très générale, la condition est requise pour que la chimie organique et celle des complexes minéraux parfaits soient des chimies où dominent les espèces instables.

On conçoit que de telles espèces ne puissent subsister qu'à des températures relativement basses, car, étant menacées de décomposition spontanée dans les conditions habituelles, leur condition d'existence est une paralysie de l'activité chimique, une *contrainte chimique*, qui ne peut être que l'œuvre du froid. Le froid rend leurs vitesses de décomposition pratiquement nulles.

Cette contrainte chimique n'assure à ces espèces qu'une stabilité apparente. Pour les complexes du carbone et ceux des métaux peu électro positifs, la zône de stabilité réelle est celle où ils sont réversiblement dissociables en molécules constituantes.

Ainsi tout se réduit à une question de zônes, c'est-à-dire de conditions. A des températures suffisamment basses, la chimie des composés de tout élément devient, dans cette manière de voir, une chimie de complexes parfaits.

Le nombre des espèces se multiplie quand la température s'abaisse. Engel n'a pu obtenir l'acide chlorostannique, de tous points identique à l'acide chloroplatinique, qu'à très basse température. En gros, on observe un décalage d'environ 70° entre la chimie des complexes platiniques et celle des complexes stanniques.

J'ai cherché quelles sont les conditions pour que des systèmes de ce genre admettent des températures correspondantes, et j'ai trouvé que c'étaient précisément celles de l'isomorphisme. J'ai retrouvé l'égalité des principaux coefficients thermo-élastiques et une expression généralisée de la loi de Trouton.

Plus l'électro-affinité d'un élément est faible, plus le domaine où ses complexes parfaits peuvent subsister est étendu dans le sens des températures élevées. Mais cela ne va jamais bien loin. De ce point de vue, les complexes du carbone sont encore les plus privilégiés.

§ 8. *Les systématiques.* — La théorie qui précède est une conséquence logique des principes les mieux établis de la science chimique. A sa lumière, nous pouvons aisément comprendre tout ce qui se rapporte à la chimie des complexes minéraux.

La chimie des complexes du platine et celle des complexes cobaltiques, complexes les plus voisins de l'état parfait, doit avoir avec la chimie organique les plus grandes ressemblances. J'ai déjà signalé la multiplicité extrême de telles espèces et leur aptitude à se décomposer sous l'influence de la chaleur, et j'ai fait allusion à la fréquence des isomères.

Ce dernier point a été développé successivement par Jorgensen et par Werner; et celui-ci, dans deux magistrales conférences, faites ici-même, nous a exposé les principes de son admirable systématique.

Il est remarquable qu'il existe 7 isomères de propriétés bien distinctes correspondant à la formule brute $Co(NO^2)^3$, $3NH^3$. L'existence de l'isomérie rotatoire rapproche encore ces complexes des corps organiques. Il en est de même de la variété et de la multiplicité des actions catalytiques.

Tous ces caractères communs proviennent de ce que ces diverses chimies sont celles de corps instables pour la plupart, et qui, dans les conditions ordinaires, se trouvent dans la zone de la contrainte chimique.

Cette communauté de caractères est reflétée par les systématisations, calquées sur celle de la chimie organique.

Comme dans tout système scientifique bien fait, on trouve à la base de la systématique des corps organiques deux principes fondamentaux :

1° Un principe de conservation, lequel admet l'existence d'un petit nombre de types fondamentaux, auxquels peuvent être ramenés les composés les plus compliqués;

2° Un principe d'évolution, lequel permet, par des substitutions successives à partir d'un type simple primitif, de compliquer de plus en plus la molécule.

Ces deux principes conduisent à la notion de valence invariable du carbone — et il y a lieu de regretter pour la valeur du système que la valence du carbone se soit permis récemment de varier.

Ces principes se retrouvent identiquement dans le système de Werner, lequel s'applique avec un remarquable succès aux complexes ammoniés ou similaires des métaux peu électropositifs. La seule différence entre ce système et le système organique, c'est que l'invariant qui résulte de l'application des deux principes fondamentaux n'est plus la valence des organiciens, mais une valence nouvelle dite de *coordination*.

Cette différence était inévitable, car elle provient de ce que, d'une manière générale, la chimie organique est une chimie de non-électrolytes, alors que, d'une manière non moins générale, la chimie des complexes minéraux est une chimie d'électrolytes.

§ 9. *Les ions complexes.* — C'est ici que le point de vue des électrochimistes est de nature à nous intéresser.

La théorie des ions complexes, abstraction faite des phénomènes physiques qu'elle a mission d'interpréter, se confond avec la théorie, purement chimique et beaucoup plus ancienne, des radicaux. L'ion ammonium (NH^4) d'aujourd'hui n'est rien autre que le vieux radical ammonium.

L'idée nouvelle et intéressante, pour le chimiste pur, qu'apporte la théorie électrochimique est celle de l'extrême mobilité des ions en solution aqueuse.

Alors qu'à la faveur de la contrainte chimique, les divers radicaux dont se compose la molécule complexe sont rigidement liés

les uns aux autres, et occupent en conséquence dans l'édifice moléculaire des positions relatives invariables, les ions n'ont pas, les uns par rapport aux autres de positions déterminées, au moins dans la molécule dissoute. Ils sont relativement libres. Cette liberté exprime la possibilité de phénomènes d'équilibre. L'édifice moléculaire présente ainsi un point faible. La contrainte chimique sévit seulement sur la partie de la molécule pour laquelle les atomes conservent leurs positions relatives, et échangent entre eux des liaisons rigides. Dans les corps organiques, les phénomènes d'équilibre n'affectent jamais qu'une partie de la molécule, alors que dans le sel double toutes les parties sont affectées.

Il n'y a de parfait dans le complexe minéral que l'ion complexe, et c'est à lui seul que l'on peut appliquer, en conséquence, les principes fondamentaux de la systématique organique. La valence ne peut être invariable que si elle est une valence intraionique.

L'ion lutéocobaltique est un ammonium dans lequel un atome de cobalt remplace 6 atomes d'hydrogène.

$$[Co(NH^3)^6]^{+++}$$

La valence de coordination du cobalt y est égale à 6, et celle de l'azote y est égale à 4, comme dans tous les ammoniums. Voilà le seul invariant possible en théorie. Il est justifié par les faits.

L'ion cobaltique complexe est de la forme $[COX^6]$ la valence de coordination des radicaux X étant égale à 1.

Il n'est pas nécessaire que cette valence de coordination s'identifie avec la valence des organiciens. La coïncidence, assez fréquente d'ailleurs, peut même être considérée comme regrettable, car elle peut jeter quelque confusion dans les idées. Je ne comprends pas pourquoi Werner s'est efforcé d'identifier ces deux notions distinctes. Malgré une argumentation touffue, il n'a pu y parvenir, du moins pour un cerveau épris de clarté française. Peut-être a-t-il craint de heurter de front des idées admises et profondément cristallisées. Pour ma part, je préfère les idées claires et distinctes, comme les voulait Descartes, aux discutables subtilités que Werner a mis en jeu.

Tous les ions complexes cobaltiques dérivent du type simple $[CoX^6]$, par substitution aux radicaux X de radicaux équivalents. Outre la valence de coordination, il y a à considérer la *valence électrolytique* qui en diffère, et qui dépend seulement de la nature des radicaux X contenus dans la molécule.

Celle-ci est variable, mais les lois de sa variation sont bien

connues. Elles sont dues primitivement à Jorgensen. Elles ont été précisées par Werner.

Sous la réserve qui vient d'être faite que l'invariance de la valence ne se rapporte plus qu'à la valence de coordination, tout le reste de la théorie n'est qu'une transposition, dans ce domaine, des doctrines de la chimie organique.

§ 10. *Généralisations outrancières des systématiques.* — Fremy qui découvrit les complexes cobaltiques et chromiques, Jorgensen et Werner, qui en ont établi les rapports et les ont étendus aux autres métaux des familles du fer et du platine, ont jeté une vive lumière sur les rapports qui existent entre la chimie organique et la partie classique de la chimie minérale. Les idées de Werner ont la portée qu'eurent celles de Kékulé. On ne peut refuser le génie à l'esprit qui les a conçues, mais on y discerne, malheureusement une certaine faiblesse d'esprit critique. Werner n'a pas su éviter le destin de la plupart des inventeurs de systèmes. Il a voulu que le sien fut absolument général. Il a voulu plier la chimie minérale tout entière au joug de la constance de la valence de coordination. Cette généralisation outrancière ne risque pas de prévaloir, car elle ne saurait s'adapter au domaine des sels doubles, systèmes qui, en solutions aqueuses, sont en voie de dissociation.

Dans la zone des équilibres, les liaisons rigides intraioniques s'évanouissent, la paralysie chimique partielle qui assurait l'intégrité des radicaux complexes disparaît. Là où il n'y a plus de coordination, la valence de coordination perd ses droits. Les représentations unitaires n'ont plus aucun caractère de nécessité. La zone des équilibres est le domaine incontestable du dualisme. On sait qu'en s'élevant dans l'échelle des températures, et lorsqu'on peut attendre la zone des équilibres, les complexes subissent des dissociations successives, en cascade. A chaque degré de la cascade, la valence de coordination diminue. La dislocation du complexe avait commencé avec l'ionisation; mais les ions complexes conservaient du moins leur intégrité. Avec l'élévation de la température, cette intégrité est menacée : les ions complexes s'émiettent à chaque dissociation nouvelle. Finalement il n'en reste rien. A chaque dislocation, la valence de coordination reçoit une atteinte. Elle est devenue essentiellement variable et ne peut plus être un guide.

§ 11. *Les transitions.* — Si l'on descend dans la hiérarchie des métaux, les phénomènes, à la température ordinaire, suivent une progression semblable. Les complexes chromiques, si comparables

par leurs types aux complexes cobaltiques, s'en distinguent en ce que le caractère de complexe parfait y est très atténué, et que la température ordinaire est pour eux le point de jonction entre la zone de la contrainte et la zône des libres équilibres. Leur chimie tire de cette situation particulière sa physionomie spéciale. Ces complexes n'y ont plus qu'une existence précaire; ils évoluent spontanément et lentement vers des états de plus en plus stables.

Le chimiste peut suivre toutes les péripéties de leur évolution. La chimie des sels chromiques est celle où les doctrines de la cinétique chimique peuvent le plus aisément s'illustrer.

C'est une chimie de complexes imparfaits, presque une chimie de sels doubles.

Avec l'aluminium, il n'y a déjà plus guère que des sels doubles. A partir de cet élément, et en descendant toujours dans la hiérarchie des métaux, la loi des phases, et elle seule, dans l'état actuel de nos connaissances, peut servir de guide pour l'étude des complexes. Ceux-ci ne sont plus que des produits d'addition. Nous retrouvons la forme classique et déjà vieillotte de la chimie minérale.

§ 12. *Les méthodes.* — Par une série de transitions insensibles et d'une façon pour ainsi dire continue, nous avons passé de l'un à l'autre des deux aspects extrêmes de la chimie. Ainsi s'est révélée la véritable unité de cette science.

Les méthodes qui conviennent à l'étude de la chimie des complexes peuvent être déduites de ce qui précède. En haut de la hiérarchie des métaux, ce sont les méthodes mêmes de la chimie organique. L'invariant qui sert de guide, dans la multiplicité des phénomènes et des espèces, c'esl la valence de coordination. C'est un guide sûr et fécond comme le prouvent les travaux de Werner, ceux de M. Delépine sur les complexes de l'iridium, ceux de M. Duffour sur le même sujet, et de bien d'autres.

La valeur de ce guide fléchit à mesure que l'on descend dans la hiérarchie. L'existence des phénomènes d'équilibre empêche d'établir la constitution des complexes dans le système unitaire, car chaque addition de réactif déplace l'équilibre par action de masse. Mais les méthodes physiques qui ne modifient pas la composition chimique permettent encore de l'établir.

Dans le domaine des sels doubles proprement dits, il ne faut plus compter sur l'invariance de valences, de quelque nature qu'elles soient. Le seul guide qu'on ait encore pu trouver pour la recherche, c'est la loi des phases.

Toute nomenclature des composés minéraux devra, pour être

rationnelle, s'inspirer de ces principes. La commission que notre Société avait nommée, avant la guerre, en a tracé une première ébauche qu'il sera nécessaire de vous soumettre.

§ 13. *Phénomènes généraux.* — Après avoir examiné la question des complexes minéraux dans son ensemble, je voudrais pouvoir la développer. Le temps me presse et ne me permet pas de faire autre chose que des allusions à quelques problèmes récemment posés. L'étude des complexes montre que les propriétés chimiques et les propriétés physiques vont toujours de pair. Les recherches de M. Pascal sur le magnétisme ont montré que suivant le degré de dissimulation chimique d'un élément dans un radical complexe, son magnétisme était plus ou moins apparent.

Pour les complexes parfaits, de nombreuses propriétés physiques obéissent à des lois d'additivité qui se rapportent aux radicaux qui peuvent être chimiquement distingués dans la molécule. Pour les sels doubles, l'additivité se rapporte seulement aux molécules constituantes. Pour les complexes intermédiaires, on obtient des valeurs comprises entre les précédentes.

La couleur des complexes dépend principalement de leur constitution ainsi que nous l'avons montré, M. Shibata et moi.

La classification primitive de Fremy, en ce qui concerne les complexes ammoniés du cobalt et du chrome, montre que la couleur ne dépend relativement pas de la nature du métal. Dans l'un et l'autre cas, il y a des sels luteo, c'est-à-dire jaunes, de même composition, de mêmes caractères chimiques et en conséquence de même constitution. Des sels roseo, c'est-à-dire roses; purpureo, c'est-à-dire pourpres; praseo, c'est-à-dire verts; violeo, c'est-à-dire violets, etc... La chimie physique pourra glaner dans le domaine des complexes minéraux une riche moisson. Son avenir est là. Il sera nécessaire qu'elle y adapte ses théories; et c'est à ce moment que nous pourrons sainement juger de la valeur de la généralité dont on leur fait crédit.

D'un point de vue plus particulièrement chimique, l'étude des complexes nous réserve bien des surprises et bien des émerveillements.

L'ordre dans lesquels les métaux se substituent les uns aux autres dans les sels simples détermine leur hiérarchie, et dépend de phénomènes électrochimiques, dans le détail desquels je regrette de ne pouvoir entrer. Lorsque ces métaux sont engagés dans des complexes de même nature, l'ordre des substitutions est généralement inversé. Par exemple le zinc déplace le cuivre dans les sels simples; mais c'est le cuivre qui déplace le zinc dans les cyanures complexes.

Au bas de la hiérarchie, les métaux donnent des bases fortes; c'est le cas de la potasse. En haut, ils donnent des bases faibles; c'est le cas de l'hydroxyde platinique. Cependant les bases complexes du platine sont aussi fortes que la potasse. Ce sont là des faits remarquables encore mal connus et bien dignes d'étude.

§ 14. — Quand les idées qui dominent une science paraissent épuisées, il semble qu'on ne puisse plus guère songer qu'aux applications de cette science; la partie aujourd'hui classique de la chimie minérale en est là.

Certes, les conditions économiques actuelles, au lendemain de la guerre, font aux hommes de science un devoir de s'intéresser au relèvement de notre industrie nationale; et le moment pourrait être considéré comme mal choisi de montrer des voies nouvelles à frayer d'un point de vue purement scientifique. Mais précisément parce que la chimie des complexes minéraux est une branche encore balbutiante de la science chimique, nous ne savons pas quel rôle elle pourra jouer dans l'avenir, quant à ses applications possibles. Le passé étant la meilleure garantie de l'avenir, nous devons tous penser qu'en étudiant des problèmes de science pure, le savant est un pionnier qui prépare la voie des applications.

Peut-être ce coup d'œil rapide jeté sur une question très étendue vous permettra-t-il de vous intéresser davantage aux travaux qui s'y rapportent. Il serait désirable de ne pas laisser à des voisins le soin de développer l'étude des complexes minéraux dont Fremy et Recoura ont posé les bases les plus positives. Il y a lieu d'espérer que de jeunes chercheurs se laisseront séduire par l'attrait de cette grande question.

Cette conférence n'a pas eu le caractère des conférences habituelles de notre Société. Je m'en excuse. Je me suis souvenu que la Société chimique est une tribune où chacun de nous peut exprimer librement ses manières de voir. Les idées que je vous ai résumées concilient celles que Wurtz et Sainte-Claire-Deville ont exposées ici-même. Ma modeste étude trouve sa justification dans les traditions les plus anciennes de la Société chimique de France.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 DÉCEMBRE 1919.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant:

M. Pierre JOLIBOIS, répétiteur à l'Ecole polytechnique, 11, rue de Portalis, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. Elie-Louis RAYMOND, délégué dans les fonctions de préparateur au P. C. N., Faculté des Sciences de Marseille, 52, rue Adolphe-Thiers, à Marseille.

M. le Dr Ferdinand SCHULZ, professeur à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague (Bohême).

M. le Dr BOHUMIL KUZMA, professeur à l'Ecole polytechnique tchèque de Brno (Moravie).

M. le professeur Eugène WILD, directeur de l'Ecole de chimie de Mulhouse.

M. le professeur BADER, de l'Ecole de chimie de Mulhouse.

Est présenté pour être membre résidant :

M. Louis TAMPIER, présenté par MM. MOUREU et DUFRAISSE.

Sont présentés pour être membres non résidants :

M. Victor COFMAN, B. Sc., membre de la Société pharmaceutique de Grande-Bretagne, the Analytical Laboratories, Apothecaries' Hall, Londres E. C. 4, présenté par MM. Ch. NORMAND et FRANÇOIS.

M. le Dr Ernesto PAPACEIT, director quimico de la Fabrica de cimentos de Buñol (Valencia), Espagne, présenté par MM. E. VITORIA et A. BÉHAL.

M. le Président fait part à la Société de la mort de notre collègue A. MERMET, chef de laboratoire à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures.

Un pli cacheté (n° 272) a été déposé par M. DESPARMET à la date du 8 décembre 1919.

Un pli cacheté (n° 273) a été déposé par M. MALVEZIN à la date du 9 décembre 1919.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Guide pratique du chimiste de charbonnages et fours à coke, de P. Reimen.

La matérialisation de l'énergie, de Léon Rougier.

Essai d'urologie pathologique des pays chauds, de Joseph Khouri.

Rapport général sur l'industrie française, sa situation, son avenir, 2e partie, publié par la Direction des études techniques du Ministère du Commerce.

Sur la demande des déposants, les plis cachetés suivants sont ouverts en séance :

Pli n° 214, déposé le 13 juillet 1917 par MM. MARQUEYROL et CARRÉ. Il contient 3 mémoires : *a*) *Sur le dosage du phénol incomplètement nitré des eaux mères de mélinite ; le rapport entre la composition de ces eaux mères et le rendement d'une fabrication de mélinite. b*) *Sur le dosage du phénol incomplètement nitré dans les eaux mères de mélinite au moyen du brome. c*) *Influence de la sulfonation du phénol sur les rendements en acide picrique.*

Pli n° 220, déposé le 28 décembre 1917 par MM. MARQUEYROL, CARRÉ et LORIETTE. Il contient 3 mémoires : *a*) *La transformation des acides dinitrophénolsulfoniques en acide picrique. b*) *Essai de préparation de l'acide picrique par le procédé à l'acide nitrique et en employant des acides nitriques de différentes concentrations. c*) *Sur la préparation du dinitrophénol-1.2.4 et du trinitrophénétol-1.2.4.6.*

Pli n° 228, déposé le 26 avril 1918 par MM. MARQUEYROL et CARRÉ. Il contient un mémoire : *Sur l'acide phénoltrisulfonique et sa transformation en acide picrique.*

M. le Président donne lecture d'une lettre de M. Marc CHAUVIERRE qui contient le passage suivant :

« Il a été déposé par moi, le 6 juin 1919, un pli cacheté déposé

sous le n° 262, et dont je possède le reçu. Ce pli cacheté contient quatre mémoires dactylographiés dont voici les titres :

1° Expérience sur l'évolution inorganique ;

2° La transmutation des éléments ;

3° Expérience sur la dissociation des éléments;

4° Un nouveau procédé d'obtention du diamant synthétique.

Je vous demanderai, Monsieur le Président, de bien vouloir faire insérer dans le prochain *Bulletin*, avec la présente lettre, les deux premiers des mémoires ci-dessus nommés, et de bien vouloir garder personnellement les 3° et 4°.

J'établis dans les deux premiers mémoires la théorie et la pratique d'expériences sur l'évolution inorganique par des procédés tout à fait différents du bombardement par particules α. »

M. le Président expose à la Société l'impossibilité de se conformer au désir de M. Marc Chauvierre en sauvegardant pleinement ses droits de priorité en ce qui concerne les deux derniers mémoires que M. Marc Chauvierre demande de réserver.

Après discussion, il est décidé que l'auteur sera consulté sur la question.

M. Moureu présente à la Société la traduction par M. A. Lepape de l'ouvrage de M. Fr. Soddy : *Le Radium, interprétation et enseignement de la radioactivité.*

Analyse des alliages pyrophoriques.

MM. Nicolardot et Bouyssy exposent la méthode qu'ils ont étudiée pour l'analyse totale des divers alliages pyrophoriques préparés avant et pendant la guerre et indiquent les résultats obtenus.

Sur les chloroformiates de méthyle chlorés.

M. Florentin, au nom de MM. André Kling, A. Lassieur, R. Schmutz et au sien, expose les recherches qu'ils ont poursuivies sur les chloroformiates de méthyle chlorés.

Ces recherches ont eu comme point de départ l'étude d'un produit toxique allemand.

On obtient les chloroformiates de méthyle chlorés en chlorant soit le formiate de méthyle, soit le chloroformiate obtenu en faisant agir le phosgène sur l'alcool méthylique. Cette opération s'effectue assez aisément en présence de lumière (lumière solaire, lampe à arc, lampe à incandescence type 1/2 watt).

Par chloration modérée et par distillation fractionnée on isole les chloroformiates de méthyle mono et dichloré, dont Hentschell (*Journal fur praktische Chemie*, II, t. **36**) avait méconnu l'existence réelle, dans un état de pureté assez satisfaisant.

Le dérivé monochloré $Cl.CO^2CH^2Cl$, P. E. : 106° ; $D_{15} = 1,456$ est un liquide incolore, doué de propriétés suffocantes et lacrymogènes.

Le dérivé dichloré, $Cl.CO^2.CHCl^2$, a pu être extrait, dans un grand état de pureté, d'un phosgène allemand ; il bout à 110-111°, $D_{15} = 1.560$, et est également doué de propriétés suffocantes et lacrymogènes.

La constitution de ces 2 dérivés est démontrée en outre par l'étude de leurs produits d'hydrolyse : le premier fournissant une molécule d'aldéhyde formique et le second de l'oxyde de carbone (Hentschell, Delépine), ainsi que par l'étude des produits obtenus par action de l'alcool méthylique et du phénate de soude.

Le chloroformiate de méthyle trichloré : $Cl.CO^2CCl^3$, déjà décrit, est un liquide P. E. : 127°, $D_{13} = 1.655$ possédant l'odeur et les propriétés générales du phosgène.

Les auteurs, outre les carbonates de méthyle, mono, di et trichloré asymétriques, qui seront décrits plus tard, ont préparé les corps suivants non encore signalés :

$CO\langle^{OCH^2Cl}_{OC^6H^5}$	Liquide, $D_{23} = 1,255$	P. E. 122-124° 13 mm.
$CO\langle^{OCHCl^2}_{OC^6H^5}$	Liquide, $D_{23} = 1,340$	P. E. 124-125° 11 mm. P. F. 14°,5
$CO\langle^{OCCl^3}_{OC^6H^5}$	Beaux cristaux, P. F. 66°.	

Ils ont en outre étudié l'action de l'iodure de sodium, de l'aniline, des chlorures anhydres de fer et d'aluminium sur les chloroformiates de méthyle chlorés.

Dosage volumétrique des dérivés nitrés.

M. Florentin, au nom de M. Vandenberghe et au sien donne connaissance à la Société d'une méthode de dosage volumétrique des dérivés nitrés aromatiques à l'aide des chlorures stanneux et titaneux.

La méthode au chlorure stanneux a été indiquée par Limprich (*D. ch. G.*, t. **11**, p. 35) puis reprise par différents auteurs. Cependant elle fournit toujours des résultats erronés dans le cas des nitrotoluènes, en particulier avec l'*o*-nitro-nitrotoluène les erreurs atteignent 8 0/0. Elles sont dues à la formation intermédiaire d'hydroxylamines, telles que : $CH^3.C^6H^4.NHOH$, qui se transposent ultérieurement sous l'action de l'acide chlorhydrique en amines chlorées : $CH^3.C^6H^3<^{NH^2(1)}_{Cl(4)}$. Par contre la méthode convenablement utilisée donne des résultats corrects dans le cas des dérivés polynitrés.

L'emploi du chlorure titaneux indiqué par Knecht et Hibbert (New reductions methods in volumetric analysis, Londres, 1910) donne des résultats très satisfaisants même dans le cas de l'*o*-nitrotoluène.

Les auteurs indiquent des modes opératoires qui leur ont fourni des résultats satisfaisants et qui permettent d'obtenir rapidement soit la teneur d'un dérive nitré connu dans une substance donnée, soit la teneur en azote (NO^2) d'un dérivé nitré inconnu.

Sur les formiates de méthyle chlorés industriels et leur analyse.

M. Delépine expose quelques faits relatifs à la stabilité des formiates de méthyle chlorés industriels, fabriqués en chlorant le formiate de méthyle. La présence supposée du formiate bichloré $H.CO.OCHCl^2$ dans ces produits l'a incité à préciser les conditions du dosage de l'acide formique en présence de l'aldéhyde. Ces dosages joints à ceux fournis par le dégagement d'oxyde de carbone qui a lieu avec le formiate bichloré $HClCO.CHCl^2$, au contact des alcalis, permettent une sorte d'analyse immédiate des groupements $H.CO.O$-. -$O.CH^2Cl$, -$OCHCl^2$ et partant des formiates de méthyle chlorés. Leur discussion conduit à la conclusion que la chloruration du formiate de méthyle n'est pas progressive, mais porte à la fois sur le produit initial et ses dérivés successifs.

Sur la glycérophosphatase.

M. Gabriel Bertrand présente une note de M. A. Némec sur l'existence d'une glycérophosphatase dans les graines. Cette nouvelle diastase hydrolyse le β-glycérophosphate de sodium en libérant de l'acide phosphorique. Son action est favorisée par une

légère acidilé, correspondant à environ 0,06n lorsqu'on utilise l'acide sulfurique. La réaction d'hydrolyse n'est jamais complète, elle s'arrête lorsque 90 0/0 environ du glycérophosphate est décomposé.

Sur les composés violets de l'uranium.

MM. Aloy et Rodier ont envoyé sur ce sujet une note qui sera insérée au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 12. — Application de la réduction de l'anhydrotellurate de potasse par le zinc au traitement de la tétradymite et au dosage du tellure dans ce minerai; par M. Pierre HULOT.

(10.12.1919)

La tétradymite est formée presque entièrement de tellurure de bismuth avec un peu de soufre et de sélénium. Le procédé habituel d'extraction du tellure consiste à chauffer au rouge blanc dans un creuset couvert, poids égaux de tétradymite pulvérisée et de potasse d'Amérique, lesquels ont été au préalable mis en pâte avec de l'huile d'olive. On traite la masse fondue par l'eau bouillie qui se charge de tellurure de potassium, lequel est décomposé par l'oxygène de l'air avec production de tellure en paillettes métalliques. Il reste dans la liqueur du sulfure et du séléniure de tellure que l'on décompose par l'acide chlorhydrique.

Le tellure ainsi obtenu est pulvérisé et on le fait bouillir de 8 à 10 heures avec une solution de cyanure de potassium. Le soufre et le sélénium se dissolvent à l'état de sulfocyanate et de séléniocyanate. Il se dissout aussi un peu de tellure. On filtre et on précipite le sélénium par l'acide chlorhydrique. On filtre à nouveau et on traite à l'ébullition par le sulfite de soude. Au bout de 24 heures, tout le tellure s'est déposé.

Comme on le voit par cet exposé, cette extraction est longue et compliquée et entraîne fatalement des pertes de tellure. J'ai cherché à la rendre plus simple et d'un meilleur rendement. Avec la réduction de l'anhydrotellurate de potasse par le zinc, la réaction est presque quantitative.

L'échantillon de tétradymite traité possédait une gangue calcaire qu'un traitement à l'acide chlorhydrique faible a fait disparaître. Il contenait aussi un peu de soufre et de notables proportions de sélénium.

Cet échantillon pulvérisé a été dissous dans l'acide azotique concentré et chaud. La liqueur a été ensuite évaporée au bain-marie et le résidu additionné do deux fois son poids de nitrate de potasse. Après fusion complète au rouge, la masse fondue est ainsi composée : sulfate de potasse, séléniate de potasse, oxyde de bismuth et anhydrotellurate de potasse.

Un traitement par l'eau bouillante du mélange pulvérisé sépare le sulfate et le séléniate de potasse. Le résidu lavé est mis à digérer dans de l'acide chlorhydrique dilué de deux fois son volume d'eau. Tout l'oxyde de bismuth se dissout en laissant inaltéré l'anhydrotellurate de potasse, qu'on lave avec de l'eau chlorhydrique pour enlever le chlorure de bismuth. On l'additionne ensuite d'acide chlorhydrique au 1/3 et de fragments de zinc. Le tellure pulvérulent et pur se dépose.

En opérant avec soin, il ne se produit aucune perte de tellure et on peut rendre le procédé susceptible de servir au dosage du tellure dans la tétradymite en prolongeant le contact de l'acide chlorhydrique au 1/3 avec le mélange de zinc et d'anhydrotellurate jusqu'à disparition complète du zinc. On n'a plus qu'à peser le tellure déposé.

N° 13. — Sur les composés violets de l'uranium; par MM. J. ALOY et E. RODIER.

(12.12.1919)

Ebelmen (1), le premier, en exposant à la lumière solaire une solution d'oxalate d'urane, obtint un précipité violet qu'il considéra comme un hydrate de l'oxyde vert U^3O^6.

Plus récemment l'un de nous (2) a indiqué un mode rapide de préparation d'un composé violet de l'uranium par insolation d'une solution d'acétate d'urane additionnée d'éther; eu quelques minutes le précipité apparaît. Un composé analogue se produisait aussi à partir de l'azotate, mais à la condition d'opérer sur une solution exactement neutralisée.

Nous avons repris l'étude de ces réactions et nous avons pu

(1) EBELMEN, *Ann. Ch. Ph.*, 1842 (3), t. 5, p. 198.
(2) ALOY, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, (2), t. 25, p. 344.

montrer que la production des corps violets n'est pas un phénomène d'exception, qu'elle est au contraire un fait général et qu'elle n'exige pas nécessairement l'intervention de la lumière.

Nous avons opéré de la façon suivante. Les solutions aqueuses contenant les divers sels d'urane dans des proportions variant de 1 à 5 0/0 ont été soumises à une insolation directe et intense dans des tubes à essai, des tubes témoins étant maintenus à l'obscurité.

Il y a lieu de distinguer nettement le cas des acides minéraux (NO^3H,HCl,SO^4H^2) et celui des acides organiques.

A. — Sels d'uranyle a acides minéraux.

Les solutions des sels à acides minéraux ne sont pas sensiblement modifiées quand on les expose à la lumière solaire. Mais, en présence d'un corps oxydable (aldéhyde, alcool, éther) elles prennent plus ou moins rapidement des colorations diverses avec production de sels basiques uraneux. Ces mêmes solutions, neutralisées exactement par un alcali jusqu'à commencement de précipitation, donnent naissance, dans les mêmes conditions, à des précipités de couleur violette.

B. — Sels a acides organiques.

Un de ces sels mérite une mention spéciale, c'est l'oxalate qui, dissous sans addition d'aucun autre corps, se décompose totalement sous l'influence de la lumière solaire, ainsi que l'a vu Ebelmen, avec production d'oxyde violet.

Dans les mêmes conditions les solutions d'acétate à 1 0/0 ne donnent pas naissance à un précipité violet, mais le précipité violet apparaît en quelques minutes lorsque l'on ajoute à la solution un accepteur d'oxygène (aldéhyde, glucose, alcool, éther).

Les formiates, propionates, etc., donnent lieu dans les mêmes circonstances à une réaction analogue.

Lorsque l'acide du sel possède lui-même une fonction multiple alcoolique la présence d'un accepteur d'oxygène n'est pas nécessaire. Tel est le cas de l'acide tartrique.

Dans le cas des divers acides organiques il n'est pas indispensable, pour obtenir le précipité violet, de neutraliser exactement la liqueur. Il faut simplement éviter la présence d'un excès d'acide qui dissoudrait le précipité.

C. — Solutions uraniques a réaction alcaline.

On pouvait se demander comment se comporteraient sous l'influence des rayons solaires les solutions uraniques à réaction alcaline.

Nous avons constaté que les solutions de carbonates doubles d'urane et de soude ou d'ammoniaque, ainsi que les solutions de sels d'uranyle additionnées de sel de Seignette, puis alcalinisées par la soude, en présence d'un accepteur d'oxygène, donnent naissance, mais très lentement, au précipité violet.

En résumé, nous avons pu obtenir le précipité violet en parlant de tous les sels uraniques, à condition d'éviter la présence d'acides libres.

Action propre des diverses radiations.

Nous avons constaté tout d'abord que les modifications observées ne sont pas dues à l'action de la chaleur solaire.

D'autre part les diverses radiations n'exercent pas la même influence. Ainsi les rayons les plus efficaces sont ceux que laisse passer une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, c'est-à-dire les rayons bleus et violets. Les rayons rouges et orangés sont à peu près inactifs : on le constate en filtrant les rayons solaires au moyen d'une solution de bichromate de potassium.

L'activité chimique des radiations solaires croissant en général, comme l'on sait, avec leur réfrangibilité, nous avons été amenés tout naturellement à essayer l'effet des radiations ultra-violettes sur les solutions de sels d'uranyle. Nous avons utilisé comme source de rayons ultraviolets une lampe « Silica Westinghouse » (type Z8, 6 ampères sous 100-120 volts) fabriquée par la Westinghouse Cooper Hewit Company.

Des solutions de sels d'uranyle additionnées d'accepteurs d'oxygène ont été soumises à la lumière de cette lampe pendant dix minutes :

1° Dans des tubes de verre ;

2° Dans des tubes en quartz fondu.

Dans les tubes de verre le précipité violet a apparu en petite quantité sous l'influence des rayons violets qu'émet la lampe, les rayons ultra-violets étant arrêtés par le verre.

Dans les tubes en quartz le précipité violet s'est formé très abondamment sous la double influence des rayons violets et des

rayons ultra-violets, ces derniers agissant avec beaucoup plus d'intensité que les rayons violets.

Action des rayons X. — Nous avons soumis sans aucun succès des solutions de sels d'uranyle à l'action des rayons X; elles n'ont paru subir aucune modification.

Production des composés violets en dehors de toute action lumineuse.

En recherchant les corps qui conviennent le mieux comme accepteurs d'oxygène pour la production des composés violets nous avons été amenés à essayer comme tels des substances minérales et notamment des sels au minimum. Nous avons constaté alors qu'une solution à 1 0/0 d'acétate d'urane, additionnée d'un cristal de sulfate uraneux, donne rapidement un précipité violet quand on la chauffe légèrement. Un sel oxydable d'un autre métal, le sulfate ferreux, par exemple, ne produit pas la même réaction.

Nous avons conclu de là que le sel uraneux n'agit pas seulement comme accepteur d'oxygène mais qu'il prend part à la formation du composé violet.

Poursuivant nos expériences dans cette voie, nous avons vu que, si on mélange une dissolution de sel uranique à une dissolution de sel uraneux et si on neutralise ce mélange au moyen de la soude, il suffit de le chauffer légèrement pour y faire apparaître un précipité violacé. La présence d'un acide fort à l'état libre empêche la réaction.

Il semble donc que les composés violets prennent naissance toutes les fois qu'un sel uraneux se trouve, à température convenable, en présence d'un sel uranique dans un milieu neutre ou faiblement acide. De telles conditions se trouvent sans doute réalisées par la réduction d'un sel uranique, en présence d'un accepteur d'oxygène, sous l'influence de la lumière.

Nature et constitution des composés violets.

Pour Ebelmen (1) le composé violet obtenu à partir de l'oxalate d'urane est un hydrate de l'oxyde vert U^3O^8. Comme ce dernier il donne, en effet, par dissolution dans les acides un mélange de sel uranique et de sel uraneux.

La formation de l'oxyde violet dans ce cas particulier peut être expliquée par l'union de deux molécules d'hydrate uranique

(1) Ebelmen, *Ann. Ch. Ph.*, 1842 (3), t. 5, p. 200.

$\underset{(VI)}{UO^2}(OH)^2$, et d'une molécule d'hydrate uraneux, $\underset{(IV)}{U}(OH)^4$ avec élimination de deux molécules d'eau.

On peut représenter le phénomène par la formule suivante :

$$\underset{(VI)}{UO^2}(OH)^2 + \underset{(IV)}{U}(OH)^4 + \underset{(VI)}{UO^2}(OH)^2 - 2H^2O$$
$$= \underset{(VI)}{UO^2}(OH)\text{-}O\text{-}\underset{(IV)}{U}(OH)^2\text{-}O\text{-}\underset{(VI)}{UO^2}(OH)$$

On obtient ainsi l'hydrate $U^3O^8,2H^2O$ qui, déshydraté dans un gaz inerte, se transforme en oxyde vert anhydre U^3O^8.

D'autre part, en analysant les précipités violets obtenus, soit à partir des sels à acides minéraux, soit à partir des sels à acides organiques autres que l'oxalate, et en dosant l'uranium uraneux par la méthode de Zimmermann (1) au permanganate de potassium, nous avons toujours trouvé un déficit d'oxyde uraneux par rapport à la formule $UO^2 + 2UO^3 + Aq$.

Ce déficit s'explique, selon nous, par la présence dans le précipité violet du radical de l'acide générateur qui n'est éliminé qu'après plusieurs lavages à l'eau bouillante. Au cours de ces lavages, et quelques précautions que nous ayons prises, le composé violet a été partiellement oxydé.

En réalité donc, il existe un grand nombre de composés violets de l'uranium, ayant une constitution analogue, et qui, tous, par perte de leurs radicaux acides, tendent à se transformer en l'hydrate d'oxyde vert, $U^3O^8 + 2H^2O$, obtenu par Ebelmen.

N° 14. — Sur la préparation du dinitrophénétol-1.2.3 et du trinitrophénétol-1.2.4.6; par MM. MARQUEYROL et SCOHY (2).

(28.12.1917)

Nous croyons devoir indiquer les détails des modes opératoires qui nous ont permis d'obtenir le plus facilement le dinitrophénétol-1.2.4 et le trinitrophénétol-1.2.4.6.

1. — Préparation du dinitrophénétol-1.2.4.

On le prépare par la méthode classique qui consiste à faire réagir la soude alcoolique sur le chlorodinitrobenzène-1.2.4.

Une première conserve cylindrique, qui est entourée d'une

(1) ZIMMERMANN, *Lieb. Ann. d. chem.*, t. 213, p. 307.

(2) Ce mémoire faisait partie du pli cacheté n° 220, déposé le 28 décembre 1917.

seconde conserve, est fermée par un bouchon de liège livrant passage : 1° en son centre, à un tube muni d'un manchon à circulation d'eau froide. Le tube et son manchon servent à la fois de réfrigérant et de guide à un agitateur mécanique à palettes. 2° latéralement, à un thermomètre et à la tige d'un tube à brome.

Un courant d'eau froide circule dans l'intervalle entre les 2 conserves. La forme cylindrique de la première et le très faible jeu qui est laissé entre les palettes de l'agitateur et la paroi du vase permettent d'éviter l'adhérence de parcelles solides le long de ce vase, qui gênerait la marche de la réaction.

On place dans la conserve 202^{gr},5 (1 molécule) de chlorodinitrobenzène-1.2.4 (point de solidification minimum : 47°) pulvérisé et 250 cc. d'alcool à 95° C^{x}. On met l'agitateur en mouvement puis on fait couler peu à peu, par le tube à brome, 110 cc. d'une lessive aqueuse de soude à 36° B^{é} environ (soit en tout 41 gr. de NaOH environ). On agit sur la vitesse du coulago et sur la circulation d'eau de manière à arriver à 35° dans les vingt premières minutes puis à 40° dans les dix minutes suivantes et enfin à 50-55° au bout de 40 minutes. A ce moment, toute la lessive doit avoir été introduite. On refroidit la masse jusqu'à la température ambiante en maintenant l'agitation et la circulation d'eau. Pendant la préparation, la masse, d'abord presque incolore, devient rose clair puis brun clair et présente finalement l'aspect d'une épaisse bouillie formée de fines aiguilles baignant dans un liquide brun clair. On essore à la trompe le contenu de la conserve. On obtient ainsi une matière feutrée jaune orangé et un liquide brun clair. La matière feutrée, lavée à l'eau jusqu'à décoloration, fournit 196 gr. de dinitrophénétol-1.2.4 pur se solidifiant à 84° et fondant à 87° (indiqué 87°). Les eaux de lavage de la matière feutrée, traitées par l'acide chlorhydrique donnent 5^{gr},9 de dinitrophénol-1.2.4. Les eaux-mères alcooliques fournissent 0^{gr},4 de dinitrophénol-1.2.4 et 1^{gr},5 de dinitrophénétol-1.2.4.

En résumé, le rendement en dinitrophénétol est donc de 92 à 93 0/0 du rendement théorique. La perte en alcool par 100 gr. de dinitrophénétol obtenu est de 34 cc. d'alcool compté à 95° C^{x}. On a appelé perte en alcool la différence :

Alcool mis en œuvre — (alcool récupéré des eaux mères alcooliques + alcool exigé pour la formation de la molécule du dinitrophénétol).

II. — Préparation du trinitrophénétol-1.2.4.6.

L'appareil employé est celui décrit précédemment. On supprime

toutefois le bouchon de la conserve intérieure et le manchon réfrigérant du tube guide de l'agitateur. Le dispositif adopté permet d'éviter l'adhérence de la matière solide aux parois du vase à réaction. On place dans celui-ci 53 gr. (1/4 de molécule) de dinitrophénétol-1.2.4 finement pulvérisé et 172 gr. d'acide sulfurique à 96 0/0 H^2SO^4. On met l'agitateur en mouvement puis, au bout de 15 minutes, on introduit, à l'aide du tube à brome, 40gr,75 d'acide nitrique à 62 0/0 de HNO^3. On règle le coulage de manière à atteindre en quelques minutes la température de 30°. On ralentit alors l'arrivée de l'acide et l'on établit la circulation d'eau froide autour de la conserve intérieure. La totalité de l'acide nitrique est ajoutée en 30 minutes environ, la température étant maintenue entre 30° et 40° pendant cette addition. A ce moment, on ralentit la circulation d'eau froide, puis on la supprime. La température s'abaisse d'abord vers 32° puis elle remonte lentement à 34° en une 1/2 heure. Elle baisse ensuite, la réaction est alors terminée (durée totale : 1 h. 15 environ).

La bouillie cristalline obtenue, jaune soufre très clair, est versée dans 1500 cc. d'eau froide. On essore après refroidissement complet et on lave à l'eau jusqu'à ce que le liquide filtre incolore. (Élimination d'une petite quantité d'acide picrique). Il reste, sur l'entonnoir, une masse de fins cristaux blancs.

Obtenu : 61gr,8 de trinitrophénétol-1.2.4.6, soit 96 0/0 du rendement théorique, se solidifiant à 77°,3 et fondant à 78°,5 (Indiqué : 78°,5).

(Paris, le 27 décembre 1917).

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Les hypochlorites alcalins, sels libres ou combinés ; Ed. JUSTIN-MUELLER (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **20**, p. 113-115 ; 8.1919. — On peut admettre pour les hypochlorites alcalins, la formule :

$$(XOCl + XCl) \quad \text{et les écrire :} \quad X^2OCl^2$$

R. FABRE.

Sur les systèmes chlore-acide hypochloreux-hypochlorite de soude ; DE MALLMANN (*C. R.*, t. **168**, p. 1114 ; 6.1918). — Quand

on mélange Cl, ClOH, ClONa, il se produit la réaction réversible : $Cl^2 + ClONa + H^2O \rightleftarrows 2\,ClOH + NaCl$. Il en résulte que : 1° un mélange réalisé à partir de sol. pures de Cl et ClONa, de teneur connue, doit sembler fixer Cl ; 2° la quantité de Cl ainsi stabilisée est fonction de $\frac{Cl}{ClONa}$, et décroit quand ce rapport croit ; 3° cette fixation apparente de Cl ne doit pas se produire dans le mélange Cl + ClOH, si bien qu'en acidifiant le mélange Cl + ClONa par SO^4H^2, on doit récupérer tout le Cl libre ; 4° un mélange binaire de ClOH et NaCl, doit perdre Cl par simple ventilation, plus nettement qu'une sol. aqu. pure de ClOH ; 5° à la longue, le mélange précédent doit perdre son acidité, mais conserver une proport. notable de Cl actif provenant de ClONa ; 6° le Cl actif total (entraîné et résiduel) doit croître par simple ventilation, par suite de l'intervention de NaCl primitivement inactif. R. FABRE.

Sur quelques propriétés des phosphates acides ; A. JOANNIS (*C. R.*, t. **168**, p. 1202 ; 6.1919). — Etude de l'action de NH^3, en l'absence de l'eau, et du potassammonium, sur les phosphates acides. Un excès d'ammoniac liquéfié est laissé en contact 7 jours, en tubes scellés, à T ambiante, avec le phosphate. Après élimination de l'excès de NH^3, on détermine l'augmentation de poids. Celle-ci est nulle ou insignifiante, avec PO^4Na^2H, PO^4KH^2, PO^4MgH. Avec $PO^4H^2NH^4$, il y a fixation, en 15 jours, d'une 1/2 mol. d'NH^3. C^2O^4KH fixe 1 mol. de NH^3 en donnant $C^2O^4KNH^4$. Par le potassammonium, PO^4KH^2 ne subit aucune attaque. $(PO^4)^2CaH^4$ fixe 2 K seulement. R. FABRE.

Sur les sulfones formées par les iodures de sodium, de rubidium et de cœsium ; R. DE FORCRAND et **F. TABOURY** (*C. R.*, t. **168**, p. 1253 ; 6.1919). — En l'absence d'H^2O, SO^2 est absorbé par certains sels solides tels que les iodures, qui se colorent en jaune, sans changer d'état physique. A 0°, l'absorption est plus notable et l'on obtient des produits solides ou liquides, jaunes ou orangés, sans mise en liberté d'I. Il y a form. de comp. dissociables : $MR.nSO^2$, appelés sulfones par P. Walden et M. Centnerszwer (*Zeit. für physikalische Chemie*, t. **39**, 1901, p. 589, et t. **40**, 1902, p. 242). La valeur attribuée à *n* par les auteurs est très variable. En opérant à T de — 10° à — 23°, il se forme 2 produits, l'un solide coloré en jaune, l'autre liquide orangé. En faisant condenser une plus grande quantité de SO^2, on arrive, avec

RbI et CsI, mais non avec NaI, à faire disparaître la phase solide, ce qui établit la différence de sol. de ces comp. dans SO^2 liquide. Les tensions de vapeur des dissolutions sat. de NaI sont les mêmes que celle de SO^2 pur, ce qui n'est pas le cas de CsI et RbI. Pour ces 2 comp., SO^2 libre s'élimine à 0°, laisse des crist. de sulfones, et pour $NaI.nSO^2$, on a la sulfone amorphe. On détermine le poids d'iodure et de SO^2 combiné qu'on chasse par un c^t d'air sec. Cette analyse donne la formule générale : $MI + 3SO^2$, où M = Rb, Cs ou Na. R. FABRE.

Sur le chromate double hexahydraté magnésico-potassique ; A. DUFFOUR (*C. R.*, t. **169**, p. 73; 7.1919). — Si on dissout séparément les chromates de Mg et de K, dans un poids d'H^2O tiède égal à 2,5 fois le poids de sels supposés anhydres, et si on laisse évaporer à T < 15°, on obtient des crist. d'hexahydrate, monocliniques, tabulaires, limpides, jaune d'or, se transf. rapidement en sphérolites de mêmes crist. opaques de dihydrate. $(CrO^4)^2MgK^2.6H^2O$ est instable dès 10°. D'après ses caractères cristallographiques, il forme avec ses analogues de Rb et de Cs, une triade entropique dans la série isomorphe, comme les sulfates et les séléniates corresp. R. FABRE.

La formation de la troostite à basse température dans les aciers au carbone et l'influence de la température d'émersion dans les trempes interrompues ; PORTEVIN et GARVIN (*C. R.*, t. **168**, p. 729; 4.1919). — Dans le refroidissement continu des aciers au carbone, on constate que la troostite se forme à T assez élevée (vers 600°) ; par contre, dans la trempe interrompue, sa production est observée à T beaucoup plus basse (vers 380°), mais toujours avec une recalescence prononcée caractéristique (de 80° d'amplitude). Une durée de trempe trop courte peut être accompagnée de tapures ; la limitation de cette durée, dans des conditions bien déterminées, par sortie des pièces encore chaudes du bain de trempe, est un moyen des plus efficaces pour réduire les chances de tapures. R. FABRE.

Les azotures normaux de nickel et de cobalt ; A. C. VOURNASOS (*C. R.*, t. **168**, p. 889; 5.1919). — N n'a aucune affinité directe pour Ni et CO. La méthode utilisée précédemment (voir *Bull.*, (4), t. **21**, p. 285) pour la prép. de l'azoture de Gl, par oxydation de C d'un cyanure métallique à T plus ou moins élevée, permet l'obtention des azotures de Ni et de Co. On emploie dans

ce cas comme oxydant l'oxyde métallique corresp., à plus de 2000° :

$$NiC^2N^2 + 2NiO = 2CO + Ni^3N^2$$

Poudre grise, infusible, non magnétique; chauffée dans une atmosph. d'O, elle brûle. Inattaquable par H^2O b^{te} ; déc. par NaOH fondue en donnant NH^3. Co^3N^2 se prép. d'une façon similaire, par action de l'arc voltaïque sur un mélange intime de CoO et de CoC^2N^2. Poudre brune foncée légère, inattaquable par H^2O b^{te}, et déc. par les ac. et NaOH fondue. R. FABRE.

Évolution des solutions très diluées d'acide tétrachloroplatinique dans l'obscurité complète et à diverses températures ; M. BOLL (*C. R.*, t. **168**, p. 1108 ; 6.1919). — Cette évolution, en sol. très diluée (dix-millimoléculaire), a lieu suivant la réaction :

$$2PtCl^4(OH)^2H^2 + 7H^2O \rightarrow PtCl(OH)^5H^2.Pt(OH)^6H^2 + 7HCl$$

Aux environs de 12°,5, la réaction est très lente, demandant 26 jours pour s'effectuer à moitié et 260 jours pour atteindre les 9/10. Elle est 400 fois plus rapide à 100°, et a lieu à moitié en 8 minutes et aux 9/10 en 1 heure. R. FABRE.

Sur la préparation du phosgène au moyen du tétrachlorure de carbone et de l'oléum ou de l'acide sulfurique ordinaire ; V. GRIGNARD et **ED. URBAIN** (*C. R.*, t. **169**, p. 17; 7.1919). — La prép. du phosgène par l'oléum et CCl^4, doit être faite avec de l'oléum à 45 0/0, qui fournit le rend^t maximum en laissant comme résidu de la chlorhydrine :

$$SO^3 + SO^4H^2 + CCl^4 = COCl^2 + 2SO^3HCl$$

Suivant qu'on utilise SO^3 seul, de l'oléum à 60, ou à 45 0/0; le rend^t est de 49,5, 76,4, ou 99 0/0 de $COCl^2$. Quand la prés. d'un peu d'HCl ne gêne pas dans le phosgène produit, on peut employer SO^4H^2 ord. en catalysant avec de la terre d'infusoires. On chauffe SO^4H^2 à 150°-168° en présence du catalyseur, et on fait tomber, goutte à goutte, CCl^4. Les 2 corps ne sont pas miscibles, mais il se fait SO^3HCl et $S^2O^5Cl^2$ tous 2 miscibles à SO^4H^2 et CCl^4. Le contact s'améliore rapidement et T de réaction s'abaisse à 100°. La réaction se fait en 2 phases :

$$SO^4H^2 + CCl^4 = COCl^2 + HCl + SO^3HCl$$

$$2SO^3HCl + CCl^4 = COCl^2 + 2HCl + S^2O^5Cl^2$$

$R^t = 96$ 0/0. $COCl^2$ est mélangé à 4/3 vol. HCl. On peut extraire $COCl^2$ par CCl^4 qui ne dissout que 2 0/0. HCl, et obtenir du phosgène à 10 0/0 HCl. R. FABRE.

Sur les conditions de formation du coke; **G. CHARPY** et **G. DECORPS** (*C. R.*, t. **168**, p. 1301; 6-1919). — Chaque charbon possède une individualité très marquée et il est nécessaire de déterminer les conditions de formation optima du coke dans chaque échantillon (Voir *Bull.*, (4), t. **25**, p. 487). Dans chaque cas, on détermine la teneur en cendres et en mat. volatiles, et on fait varier la T de cuisson et la compression préalable. Celle-ci paraît impuissante à améliorer la cokéfaction des charbons trop pauvres en mat. volatiles, ni des charbons trop gazeux qui se boursouflent à la cuisson. Dans ce dernier cas, la cuisson en 2 temps, à 500°, puis à 900°, donne de bons résultats. Les auteurs continuent leurs essais sur ce sujet. R. FABRE.

Action de l'acide sulfurique concentré sur le tétrachlorure de carbone; **CH. MAUGUIN** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. **34**; 7.1919). — SO^4H^2 concentré décompose aux environs de 150° CCl^4 en fournissant $COCl^2$ et HCl, et en laissant comme résidu SO^3HCl. SO^4H^2 réel donne les meilleurs résultats. La réaction a lieu dans un tube laboratoire vertical rempli de pierre ponce et chauffé électriquement. On élimine HCl, en lavant à CCl^4 qui dissout surtout $COCl^2$. On distille la sol., $COCl^2$ est liquéfié et CCl^4 rentre en fabrication. R. FABRE.

Action de la chaleur sur les méthylsulfates alcalins et alcalino-terreux; **J. GUYOT** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **168**, p. 1054; 5.1919). — Les méthylsulfates alcalins se déc. par la chaleur en oxyde de méthyle et pyrosulfate :

$$2SO^2\begin{cases}OK\\OCH^3\end{cases} = S^2O^7K^2 + CH^3\text{-}O\text{-}CH^3$$

Les méthylsulfates alcalins terreux, chauffés à T inférieure, produisent du sulfate de méthyle et un sulfate alcalino-terreux. Le sel de Li se comporte de même. Les molécules dissymétriques manifestent leur tendance à évoluer vers des formes symétriques.

R. FABRE.

Action du sulfate diméthylique sur les sulfates alcalins et alcalino-terreux; **J. GUYOT** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **168**, p. 1204; 6.1919). — Quand on chauffe à 200°, un mélange équimol. de

$SO^4(CH^3)^2$ et de SO^4M^2, M étant un métal alcalin, la réaction suivante :

$$SO^4(CH^3)^2 + SO^4H^2 = S^2O^7M^2 + CH^3\text{-}O\text{-}CH^3$$

a lieu plus rapidement avec K qu'avec Na et Li. SO^4Ba est pratiquement inerte à 220-240°. On a vu (voir extrait précéd.) l'action différente de la chaleur sur les méthylsulfates de Na et de Li. Mais à 250°, dans le cas de Li, la réaction se passe comme avec les autres alcalins. On peut donc écrire :

$$2SO^4\begin{cases}OCH^3\\OM\end{cases} = SO^4(CH^3)^2 + SO^4M^2$$

et $$SO^4(CH^3)^2 + SO^4M^2 = S^2O^7M^2 + CH^3\text{-}O\text{-}CH^3$$

R. FABRE.

De l'action de l'acétylène monosodé sur quelques éthers halogénés des alcools secondaires et tertiaires ; M. PICON (*C. R.*, t. **168**, p. 825 ; 4.1919). — Avec les éthers halogénés des alcools primaires normaux, C^2HNa, dissous dans NH^3, fournit des carbures acétyléniques vrais ; d'après l'équation :

$$CNa \equiv CH + HX = NaX + RC \equiv CH$$

(Voir *Bull.* (4), t. **13**, p. 761). Au contraire, avec les iodures des alcools secondaires et tertiaires, il y a form. de carbures éthyléniques par élimination d'une mol. d'hydracide, fait vérifié pour les iodures d'isopropyle, d'hexyle et d'octyle secondaire, ainsi que pour les iodures de butyle et d'amyle tertiaires. R. FABRE.

Action de l'acétylène monosodé sur quelques iodures d'alcools primaires à chaîne ramifiée ; M. PICON (*C. R.*, t. **168**, p. 894 ; 5.1919). — C^2NaH agit sur les éthers iodhydriques des alcools primaires à chaîne ramifiée en donnant le carbure éthylénique provenant du dérivé halogéné employé, par perte d'une mol. d'hydracide :

$$CH \equiv CNa + R\text{-}CHR'\text{-}CH^2I = NaI + CH \equiv CH + RCR'=CH^2$$

R. FABRE.

Sur la préparation de quelques carbures acétyléniques vrais au moyen de l'acétylène monosodé ; M. PICON (*C. R.*, t. **169**, p. 32 ; 7.1919). — L'action de l'acétylène monosodé sur les dérivés monohalogénés de formule générale : $R\text{-}CH^2\text{-}CH^2X$, permet d'obtenir facilement, à T ord., l'heptine, le décine et l'octodécine vrais normaux. Le *décine vrai* est un liquide à odeur non alliacée, assez agréable. $Eb_{13} = 59°$. $F = -40°$. $D_0 = 0,791$. Il se prép. avec l'iodure d'octyle normal, avec un rend^t de 65,4 0/0. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 DÉCEMBRE 1919.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

M. le Président salue M. le professeur HAUSER, de l'École des mines de Madrid, présent à la séance.

Est nommé membre résidant :

M. Louis TAMPIER.

Sont nommés membres non résidants :

M. Victor COFMAN, B. Sc., membre de la Société pharmaceutique de Grande-Bretagne, the Analytical Laboratories, Apothecaries' Hall, Londres E. C. 4.

M. le Dr Ernesto PAPACEIT, director químico de la Fábrica de cimentos de Buñol (Valencia), Espagne.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Martin BATTEGAY, directeur adjoint de l'École de chimie de Mulhouse, présenté par MM. NŒLTING et POULENC.

M. Adolphe PAIRA, directeur des mines de Bouxviller à Bouxviller (Bas-Rhin), présenté par MM. NŒLTING et POULENC.

M. Émile COLSON, Dr ès sciences, professeur de chimie à l'Université de Liége, 49, rue du Parc à Liége (Belgique), présenté par MM. BOURGEOIS et CHENAL.

M. Antoine BERTHON, pharmacien de 1re classe, licencié ès sciences, 62, boulevard Périer à Marseille, présenté par MM. RIVALS et BERO.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Résumés des travaux du laboratoire d'essais du Conservatoire national des Arts et Métiers, pendant la guerre. Résumé des travaux sur la fabrication des briques de silice, par le lieutenant-colonel Cellerier.

La Société a été informée par M. Bielecki, de la création d'une Société chimique de Pologne dont le président est M. Marchlewski.

MM. Mailhe et de Godon ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 179, déposé le 3 mai 1916, il est procédé à cette ouverture et à la lecture du mémoire contenu dans ce pli. Ce mémoire, ayant pour titre : *Préparation catalytique des éthers-oxydes par voie sèche*, sera inséré au *Bulletin*.

Sur la demande de M. Marc Chauvierre, le pli cacheté n° 262, déposé le 6 juin 1919 est ouvert, deux des mémoires qu'il contenait sont remis à l'auteur, les deux autres sont lus en séance.

Le premier a pour titre *Expériences sur l'évolution inorganique*. L'auteur annonce avoir réussi à transformer l'iode en brome en le soumettant aux rayons ultra-violets.

Dans le second, intitulé : *La transmutation des éléments*, l'auteur suggère comme explication mécanique de la rupture atomique une action analogue à celle qui produit la rupture d'un verre de cristal en état de vibration, si l'on fait vibrer l'air ambiant de manière à produire une dissonance avec la note émise par le verre.

Résinates métalliques.

MM. Nicolardot et Coffignier décrivent les conditions de préparation de divers résinatés métalliques et les rendements obtenus. Les renseignements fournis sur ces préparations sont en général peu précis et ne concordent pas. Les auteurs indiquent en même temps les chiffres d'acidité apparente et les solubilités dans divers solvants Le résinate de cobalt, rouge par transparence, fournit des solutions dont la couleur varie du violet clair (alcool à 95°) au jaune vert foncé (chloroforme et benzine, ses meilleurs solvants)et au jaune verdâtre (essence de térébenthine). Les couleurs des dissolutions de résinate de manganèse rougeâtre par transparence sont : jaune clair (alcool acétone), orange (chloroforme, benzine), rouge orangé (essence de térébenthine).

Sur la décomposition des sels quaternaires d'hexaméthylène-tétramine par l'eau.

M. Sommelet a continué, en collaboration avec M. E. Deroux, l'étude, déjà commencée par lui, de l'action décomposante exercée par l'eau bouillante sur les sels quaternaires de l'hexaméthylène-tétramine (voir *Bull.* (4), t. **13**, p. 1085; 1913). Les présentes recherches ont porté sur les combinaisons de cette base avec des iodures acycliques : iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle, de *n*-butyle, d'isoamyle et avec deux iodures arylés, ceux de phénoéthyle et de phénopropyle.

L'iodométhylate donne lieu à la formation d'une petite quantité d'aldéhyde formique, mais sans que l'on puisse dire si ce produit provient d'une transformation du groupe CH^3 ou d'une simple hydrolyse du cycle azoté. Les homologues $C^6H^{12}N^4,R.CH^2I$ donnent naissance aux aldéhydes attendues avec un rendement qui augmente en même temps que le poids du reste $R.CH^2$: l'iodoisoamylate fournit l'aldéhyde isovalérique avec un rendement de 50 a 60 0/0 du rendement théorique.

L'iodophénoéthylate $C^6H^{12}N^4,C^6H^5,CH^2I$ ne donne que des traces d'aldéhyde phénylacétique et l'iodophénopropylate donne environ 20 0/0 du rendement théorique en aldéhyde phénylpropionique. Ces résultats sont à rapprocher du fait que le chlorobenzylate se transforme, pour 60 à 75 0/0 en aldéhyde benzoïque et que ce sel contient le noyau benzénique relié par un seul atome de carbone à la partie azotée de la molécule.

En ce qui concerne la suite possible des modifications qui conduisent ainsi d'une combinaison $C^6H^{12}N^4<^{CH^2.R}_{I}$ à l'aldéhyde R.CHO, il semble que l'on doive recourir à l'explication déjà donnée et relative à la transformation de la benzylamine en aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'aldéhyde formique (*Bull.* (4), t. **23**, p. 95; 1918).

Dans plusieurs des cas examinés au cours de ce travail, on a pu mettre en évidence l'iodométhylate d'hexaméthylène-tétramine comme produit accessoire de la réaction. Ce composé semble devoir son origine à une modification secondaire : en effet, au moment où il se transforme en aldéhyde R.CHO, un iodoalcoylate $C^6H^{12}N^4.R.CH^2I$ doit subir une hydrolyse qui, si elle est complète, conduit à la mise en liberté d'aldéhyde formique et d'ammoniaque en partie combinée à l'acide iodhydrique. Ces derniers produits

donnent vraisemblablement naissance à de l'iodhydrate d'hexaméthylène-tétramine susceptible de se transformer en iodométhylate comme l'ont déjà constaté Einhorn et Prettner (*Lieb. Ann.*, t. **334**, p. 231 ; 1919).

Le dosage et la cinétique de l'acide hypoiodeux en solution acide.

Les méthodes à présent connues pour le dosage de l'acide hypoiodeux (Pénot, Taylor, Péchard, Pieroni) sont applicables seulement quand ce composé se trouve dans un milieu alcalin ou neutre. M. V. Cofman présente un nouveau procédé qui peut être employé également bien avec des solutions acides. Il est basé sur la réaction entre les composés phénoliques et l'acide hypoiodeux. Pour doser ce dernier dans une solution quelconque il suffit de faire deux titrages sur des prises d'essai égales : on ajoute du phénol à une d'elles, puis toutes les deux sont additionnées d'iodure de potassium et acidulées (à moins qu'elles ne soient déjà acides). La différence dans la valeur de l'iode mis en liberté (trouvé en titrant avec du thiosulfate), est une mesure de la quantité d'acide hypoiodeux présent (2 atomes d'iode = 1 molécule de IOH).

A l'aide de cette méthode on a étudié la vitesse de la transformation représentée habituellement par l'équation :

$$5\,IOH = 2I^2 + HIO^3 + 2H^2O$$

Contrairement à l'opinion généralement reçue, la décomposition de l'acide hypoiodeux s'effectue avec une vitesse parfaitement mesurable, et on se trouve en réalité en présence d'une réaction limitée.

En commençant d'une part avec une solution d'acide hypoiodeux, obtenue par l'hydrolyse du chlorure d'iode et de l'autre côté avec un mélange d'iode libre et d'acide iodique on peut montrer que la vitesse de transformation correspond à une réaction de deuxième ordre.

Sur quelques glycols bitertiaires symétriques. Rectification.

M. Bouvet a décrit antérieurement (*Bull.* (4), t. **17**, p. 205 ; 1915), l'éther diacétique du diméthyl-2.7-octane-diol-2.7 comme un liquide bouillant à 150°,5-151° sous 17 mm. Ce produit, abandonné à lui-même, a cristallisé et fond à 41°,5.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DU VENDREDI 9 JANVIER 1920.

Présidence de M. C. POULENC, *président.*

Élections.

M. G. BERTRAND est élu président pour 1 an.

MM. BÉHAL et BLAISE sont nommés vice-présidents pour 2 ans.

M. FOURNEAU est élu secrétaire-général pour 3 ans.

M. TIFFENEAU est nommé secrétaire pour 2 ans.

M. CHENAL est nommé trésorier pour 2 ans.

MM. POULENC, VALEUR, SOMMELET, BOUGAULT et COPAUX, sont nommés membres du Conseil résidants pour 3 ans.

MM. GRIGNARD, P.-Th. MULLER et PASCAL sont nommés membres du Conseil non résidants pour 3 ans.

M. BODROUX est nommé membre du Conseil non résidant pour 1 an.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 18 DÉCEMBRE 1919.

Présidence de M. FONZES-DIACON, *ancien président.*

Le procès-verbal de la séance du 10 juillet est lu et adopté.

M. le Secrétaire rend compte de l'invitation adressée à la section de Montpellier, par M. Tiffeneau, au nom de la Société chimique de France, relative aux fêtes universitaires organisées à Strasbourg les 21-22 novembre derniers, et à la séance de création d'une section strasbourgeoise de la Société. M. Massol, ancien président, devait y représenter la section de Montpellier; au dernier moment, un pénible accident l'en empêcha et, devant l'impossibilité matérielle de désigner un nouveau délégué, M. Derrien, 1er vice-président, adressa le télégramme suivant : « Professeur Massol, directeur École pharmacie retenu par accident Paris devait représenter section Montpellier, celle-ci, désolée ce contretemps, applaudit de loin, mais tout cœur inauguration section Strasbourg Société chimique de France. »

MM. Godchot et Taboury font connaître un nouveau mode d'obtention des cétones bicycliques, basé sur l'emploi d'un nouvel agent de condensation, l'hydrure de calcium. Par cette nouvelle méthode qu'ils ont appliquée à la cyclopentanone, à la β-méthylcyclopentanone, à la cyclohexanone, aux trois méthylcyclohexanones, à la diméthylcyclohexanone-1.3.4, ils ont obtenu les cétones bicycliques non saturées correspondantes dont ils ont préparé un certain nombre de dérivés caractéristiques. L'exposé détaillé de ces recherches paraîtra ultérieurement.

M. Canals fait part de quelques résultats obtenus, sur les indications de M. le professeur Gabriel Bertrand, à propos de l'influence du magnésium sur le développement de la racine et de la tige.

M. Astruc, secrétaire de la Société depuis sa fondation et ne demandant pas le renouvellement de son mandat, expose rapidement la vie extérieure et les travaux de la Société jusqu'à ce jour compris. Voici le résumé de cette vue d'ensemble :

La Section de Montpellier de la Société Chimique de France date de mars 1905 ; c'est le professeur de Forcrand qui la créa et la première séance officielle eut lieu le 16 juin de la même année.

Dès le début, notre Section comprit une trentaine de membres. Depuis lors, nous avons eu à déplorer le décès de neuf collègues, la démission de six membres et le départ de six sociétaires dans des régions universitaires dépendant d'autres Sections de la Société chimique. Mais, malgré ces pertes très sensibles, nous avons la satisfaction de compter encore un nombre d'adhérents à peu près identique à ce qu'il était au début, ce qui montre que notre recrutement a été assez satisfaisant.

Notre Société comprend des chimistes, des pharmaciens, mais surtout des universitaires. Des changements heureux dans la situation de ces derniers en particulier, sont survenus dans cette période de quinze ans ; ils se sont traduits par cinq titularisations professorales, quatre nominations d'agrégés, trois maîtrises de conférence, et par l'attribution de cinq croix de la Légion d'honneur.

En ce qui concerne la vie scientifique de la Section, il convient de classer les travaux d'après leur nature et de comprendre ceux qui intéressent respectivement : la chimie physique, la chimie minérale, la chimie organique, la chimie biologique, la chimie analytique.

Chimie physique. — Trente-six communications ont été présentées sur des sujets de chimie-physique ayant trait aux pro-

priétés physiques de certains hydrures de métalloïdes, hydrates de sels métalliques, composés organiques, à l'application de divers principes de thermodynamique, aux données calorimétriques, cryoscopiques, spectroscopiques : elles émanent de huit auteurs différents appartenant spécialement aux Instituts de physique et de chimie de notre Université.

Chimie minérale. — Quinze communications de chimie minérale proviennent de dix auteurs enseignant, pour la plupart, à l'Institut de chimie : elles traitent de composés métalloïdiques et métalliques, de nouvelles préparations de sels déjà connus ou non, de la constitution de certaines roches ou de minerais métalliqués.

Chimie organique. — C'est le chapitre qui comprend le plus grand nombre de communications : cinquante-quatre. C'est la description du mode d'obtention et des propriétés de multiples corps chimiques nouveaux qui en font l'objet : produits de synthèse pour la majorité, produits de décomposition ou d'addition parfois, produits de combinaison organique et minérale, ou sels organiques non encore obtenus, études particulières de certains composés. Dix-huit membres, de l'Institut de chimie à peu près tous, sont les auteurs de ces travaux variés.

Chimie biologique. — C'est aux chimistes biologistes de la Faculté de médecine que nous devons surtout les trente-neuf communications de ce groupe : onze auteurs y ont participé et ont traité des délicates réactions de coloration ou de précipitation que présentent respectivement le sang, l'urine, les sécrétions de l'organisme, le liquide céphalo-rachidien; de la conservation de certains de ces liquides ; des soins à apporter dans les expertises médico-légales ; des actions diastasiques, etc.

Chimie analytique. — Le perfectionnement de quelques méthodes d'analyse, la découverte de certains procédés nouveaux et surtout l'analyse de produits alimentaires, agricoles et pharmaceutiques ont donné lieu à un nombre imposant de travaux et ont guidé l'activité de pas mal de professeurs de pharmacie, de science, et de chimistes divers : quarante-deux communications sont dues à dix-neuf auteurs ; elles présentent, presque toutes, un caractère d'utilité pratique incontestable.

En résumé, depuis sa fondation, la Section de Montpellier de la Société chimique de France a tenu quarante-trois séances (en y comprenant celle d'aujourd'hui et la réunion extraordinaire concernant le centenaire de Gerhardt). Elle a, au total et a ce jour,

entendu le chiffre respectable de cent-quatrevingt-six communications diverses, soit une moyenne de quatre à cinq par séance.

Voilà la meilleure des preuves de sa vitalité ; et cet exposé n'a pour but que de mettre en évidence la somme considérable de travail fourni dans ce court passé, afin de mieux encourager par l'exemple toutes les bonnes volontés des jeunes chercheurs.

C'est, en effet, au moment où la France victorieuse a besoin de l'effort de tous pour produire à plein rendement aussi bien dans le domaine scientifique que dans le domaine industriel, qu'il convient, non seulement d'encourager le travail, mais de le provoquer, si c'est nécessaire. Aussi, dans ce but, la section de Montpellier de la Société chimique de France fait-elle un pressant appel au concours des chimistes, des industriels; des pharmaciens, des agriculteurs, pour qu'ils viennent grossir ses rangs, contribuer au maintien du bon renom de la science française et intensifier l'atmosphère intellectuelle qui se dégage de notre ville dans tout le Languedoc méditerranéen.

Bureau de la Section do Montpellier depuis sa fondation.

Années.	Président.	Vice-Présidents.	Secrétaire général.	Secrétaire-adjoint.
1905	De Forcrand.	Ville, Roos.	Astruc.	Baud.
1906	Id.	Id.	Id.	Id.
1907	Roos.	Lagatu, Ville.	Id.	Id.
1908	Ville.	Lagatu, Massol.	Id.	Id.
1909	Lagatu.	Massol, de Saporta.	Id.	Godchot.
1910	Massol.	de Saporta, Godchot.	Id.	Mestrezat.
1911	de Saporta.	Godchot, Ballard.	Id.	Id.
1912	Godchot.	Ballard, Fonzes-Diacon.	Id.	Id.
1913	Ballard.	Fonzes-Diacon, Belugou.	Id.	Id.
1914	Fonzes-Diacon.	Belugou, Taboury.	Id.	Raynaud.
1915	Belugou.	Taboury, Tarbouriech.	Id.	Id.
1916	Id.	Id.	Id.	Id.
1917	Tarbouriech.	Taboury, Derrien.	Id.	Id.
1918	Taboury.	Derrien, Gesché.	Id.	Id.
1919	Gesché.	Derrien, Faucon.	Id,	Id.
1920	Derrien.	Faucon, Gay.	Raynaud.	Canals.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 15. — Préparation catalytique des éthers-oxydes par voie sèche; par MM. A. MAILHE et F. de GODON.

(3.5.1916).

Dans une précédente communication déposée à la date du 25 avril 1916 (1), nous avons montré comment il était possible d'arriver dans la pratique à la préparation de l'éther ordinaire, par catalyse directe de l'alcool ordinaire à divers degrés, sur de l'alun calciné chauffé à une température de 190° environ.

Nous avons essayé d'appliquer la même méthode à la préparation des éthers-oxydes des alcools supérieurs et à celle des oxydes mixtes des divers alcools. La technique est semblable à celle que nous avons employée pour la préparation de l'éther ordinaire. Afin d'arriver à la production de produits purs, nous avons traité le liquide catalysé d'abord par de l'eau, puis par de l'acide sulfurique à 50 0/0, pour le débarrasser de l'alcool non transformé. L'éther résultant a été séché sur le chlorure de calcium fondu, puis mis au contact de sodium pour enlever les dernières traces d'alcool, et finalement l'éther a été rectifié sur le sodium. Les éthers que nous avons ainsi obtenu ne dégageaient plus de gaz, par addition de sodium. C'est donc à des produits purs que nous avons eu affaire.

1° *Oxyde de propyle* $(CH^3CH^2.CH^2)^2O$. — 100 cc. d'alcool propylique, $CH^3CH^2CH^2OH$, ont été catalysés sur 170 gr. d'alun calciné. La température du catalyseur était de 185°. Nous avons obtenu 94 cc. de liquide d'où l'eau s'est séparée en majeure partie. Après traitement, il a fourni à la distillation sur le sodium 50 cc. d'oxyde de propyle, bouillant nettement à 90°-91°. Le rendement a été d'environ 54,3 0/0 du rendement théorique.

A la température où nous avons opéré, le dégagement de propylène a été très faible et nous n'avons pas constaté d'aldédyde propylique dans les produits de la réaction. Par contre en poussant la température jusqu'à 195°, la formation de propylène est devenue très importante.

(1) *Bull.*, (4), t. 25, p. 565.

M. Senderens avait déjà préparé cet éther oxyde par catalyse du propanol sur l'alumine calcinée à basse température; il n'avait obtenu qu'un rendement de 30 0/0 à 250°.

2° *Oxyde d'isopropyle* $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH\right)^2O$. — La préparation catalytique de l'éther-oxyde de l'alcool propylique secondaire présentait de très grosses difficultés, en raison de la facilité avec laquelle les alcools secondaires se scindent en eau et carbure éthylénique, même à basse température, en présence de catalyseurs déshydratants. Nous avons tenté cependant de préparer l'oxyde d'isopropyle en conduisant la catalyse à très basse température, soit 150°-160°. Mais à cette température nous ne pouvions pas espérer avoir un très bon rendement, puisque l'eau est gardée en majeure partie par l'alun et que son pouvoir catalytique diminue par suite de cette hydratation. D'autre part, même à cette basse température, nous n'avons pas évité la formation de propylène. Cependant, nous avons pu obtenir une certaine proportion d'oxyde d'isopropyle, liquide d'odeur légèrement camphrée, bouillant à 59°. Le rendement en éther oxyde a atteint à peine 10 0/0.

3° *Oxyde d'isobutyle* $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH.CH^2\right)^2O$. — La catalyse de l'alcool isobutylique présente de grandes difficultés. Nous n'avons jamais pu obtenir la formation de l'éther isobutylique en quantité importante. En variant la température, la vitesse d'écoulement de l'alcool, nous avons finalement obtenu 2 cc. d'éther-oxyde, sur 50 cc. d'alcool isobutylique catalysé.

4° *Oxyde de butyle* $(CH^3CH.CH^2.CH^2)^2O$. — La décomposition de l'alcool butylique normal se fait un peu plus aisément que celle de son isomère. Elle conduit à l'oxyde de butyle normal, bouillant à 140-141°. 20 cc. d'alcool ont fourni 4 cc. d'éther oxyde.

5° *Oxyde d'isoamyle* $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH.CH^2CH^2\right)^2O$. — 70 cc. d'alcool isoamylique primaire ont été catalysés à 185° sur 45 gr. d'alun calciné. Nous avons recueilli 70 cc. d'un liquide d'où 8 cc. d'eau se sont immédiatement séparés. Le liquide restant après enlèvement de l'eau, de l'amylène (24 cc.) et de l'alcool non transformé, a fourni après distillation sur le sodium 48 cc. d'oxyde d'isoamyle, bouillant à 171°, soit un rendement de 28 0/0 de la quantité théorique.

6° *Oxyde mixte de méthyle et d'éthyle* $(CH^3.O.C^2H^5)$. — Lorsqu'on oppose un mélange de molécules égales d'alcool méthylique et d'alcool ordinaire, à l'action du catalyseur à une température

de 185°, on obtient formation des trois éthers-oxydes. D'abord l'oxyde de méthyle qui se solubilisait dans l'eau du cristallisoir au fur et à mesure de sa formation. On sait, en effet, que cet éther se dissout dans la proportion de 36 volumes pour 1 volume d'eau. En chauffant l'eau, elle abandonnait l'oxyde. On a recueilli ensuite par distillation au Chenard, 8 cc. d'éther mixte, $CH^3O.C^2H^5$, bouillant de 10° à 15°, et nous avons également constaté qu'il était très soluble dans l'eau; il a dû passer par conséquent en majeure partie dans l'eau du cristallisoir où nous observions le dégagement gazeux. Enfin, il s'est formé 15 cc. d'oxyde d'éthyle.

7° *Oxyde mixte de méthyle et de propyle* $CH^3.O.CH^2CH^2CH^3$. — Un mélange d'alcool méthylique et d'alcool propylique en quantités sensiblement équimoléculaires, soit 20 cc. du premier et 40 cc. du second, a été dirigé en vapeur sur l'alun calciné, chauffé à une température d'environ 180-185°. Il n'y a pas eu de dégagement gazeux important. Le liquide recueilli, soumis au traitement habituel, a fourni de l'oxyde de méthyle qui n'a pas été mesuré, mais dont la quantité a été très notable, 6 cc. d'oxyde de méthyle-propyle, bouillant à 39°, et 20 cc. d'oxyde de propyle $(CH^3CH^2CH^2)^2O$, bouillant à 90-91°.

8° *Oxyde mixte de méthyle et d'isobutyle* $CH^3O.CH^2CH<^{CH^3}_{CH^3}$. — A la manière de la préparation de l'oxyde d'isobutyle, celle de l'oxyde mixte de méthyle et d'isobutyle a lieu avec de très grandes difficultés. En opposant des parties équimoléculaires de méthanol et d'isobutanol primaire à l'action catalytique de l'alun calciné, nous n'avons pas recueilli des quantités sensibles d'éther mixte. Il s'est formé de l'oxyde de méthyle, de l'isobutylène et une notable portion de l'alcool est restée intacte. En doublant la proportion d'alcool méthylique, par rapport à celle de l'isobutanol, nous avons obtenu encore, à la même température de 185-190° environ, de l'oxyde de méthyle en abondance, 2 cc. d'oxyde mixte, bouillant vers 50-55°, et 2 cc. d'oxyde d'isobutyle, bouillant à 120-122°. Par contre, la proportion d'isobutylène formé a été très importante.

9° *Oxyde mixte de méthyle et d'isoamyle*

$$CH^3O.CH^2CH^2CH<^{CH^3}_{CH^3}$$

L'alcool isoamylique primaire s'est mieux comporté que le précédent lorsqu'on le catalyse en présence de méthanol. Un mélange

de 26 cc. de méthanol et de 44 cc. d'isoamylalcool a fourni, après catalyse à 190° environ, un mélange composé de .

Eau	17 cc.
Amylène	11
Alcools non transformés	15
Oxyde de méthyle-isoamyle	14
Oxyde d'isoamyle	3

l'oxyde de méthyle soluble dans l'eau n'a pu être mesuré. On voit, dans ce cas, que la proportion d'éther-oxyde mixte est prépondérante. Il a été distillé sur le sodium et a passé à 89°-90°.

10° *Oxyde mixte d'éthyle et de propyle* $C^2H^5OC^3H^7$. — 70 cc. d'un mélange à parties équimoléculaires d'éthanol et de propanol normal, ont fourni après catalyse un liquide non homogène, d'où l'eau s'est séparée en grande partie. Après traitement convenable, nous avons isolé comme produits purs, distillés sur sodium :

Oxyde d'éthyle	3 cc.
Oxyde d'éthyle-propyle	27
Oxyde de propyle	4

ce qui donne en oxyde mixte bouillant à 63°-64°, un rendement de 38,7 0/0 du rendement théorique.

11° *Oxyde mixte d'éthyle et d'isobutyle* $C^2H^5O.CH^2.CH<^{CH^3}_{CH^3}$. — En présence d'éthanol; l'alcool isobutylique primaire s'est mieux comporté pour atteindre l'oxyde mixte. 60 cc. d'un mélange en proportion équimoléculaires des deux alcools ont donné à 180° (température marquée par le thermomètre intérieur du tube à catalyse), 54 cc. d'un mélange d'où l'on a pu isoler 12 cc. d'oxyde mixte pur, rectifié sur sodium, bouillant à 79°. Le dégagement d'isobutylène a été très faible, et la proportion d'éther ordinaire n'a pas été très importante, ce qui est d'ailleurs conforme à nos expériences antérieures. Nous avions vu en effet dans notre précédente note, qu'à cette température 100 cc. d'alcool ordinaire ne donnaient que 15 cc. d'éther. Enfin, l'oxyde d'isobutyle ne s'est pas formé dans cette réaction.

12° *Oxyde mixte d'éthyle et de butyle* $C^2H^5OCH^2CH^2CH^2CH^3$. — Nous n'avons pas été très heureux dans la préparation de cet éther oxyde mixte, et étant donnée la difficulté de se procurer du butanol primaire, nous n'avons fait qu'une seule fois l'essai de catalyse d'un mélange de 40 cc. d'alcool éthylique à 95° et de 20 cc. de butanol. Du liquide recueilli, on isole après les traitements dont nous avons parlé plus haut, 3 cc. d'éther-mixte bouil-

lant à 90°-92°, et 2 cc. environ d'oxyde de butyle, bouillant à 140° ; avec environ 1 cc. de produits intermédiaires, mélange des deux éthers-oxydes.

13° *Oxyde mixte d'éthyle et d'isoamyle* $C^2H^5OCH^2CH^2CH<^{CH^3}_{CH^3}$.

— Comme en présence de l'alcool méthylique, l'alcool isoamylique primaire a fourni avec l'éthanol une dose importante d'éther-oxyde mixte. 70 cc. d'un mélange équimoléculaire des deux alcools ont donné, après catalyse, 67 cc. de liquide d'où l'on a séparé :

Eau	10 cc.
Amylène et oxyde d'éthyle	24
Oxyde d'éthyle-isoamyle	18
Oxyde d'isoamyle	5

On voit que, dans ce cas, l'oxyde mixte d'éthyle et d'isoamyle qui bout à 110-111°, a été obtenu avec un très bon rendement.

14° *Oxyde mixte de propyle et d'isobutyle*

$$CH^3CH^2CH^2.O.CH^2CH<^{CH^3}_{CH^3}$$

— Nous avons catalysé sur l'alun à 180-185°, 67 cc. d'un mélange en proportion à peu près équimoléculaires de propanol et d'isobutanol primaires. Le liquide a été fractionné après le traitement chimique ordinaire. Il s'est séparé, 11 cc. d'oxyde de propyle, bouilllant à 90-91°, et 10 cc. d'éther mixte de propyle et d'isobutyle, bouillant à 102°-103°. Nous n'avons pas trouvé cet éther dans la bibliographie. Il semble que nous l'ayons isolé pour la première fois. Il possède l'odeur éthérée très agréable des différents oxydes mixtes que nous avons préparés.

15° *Oxyde mixte de propyle et d'isoamyle*

$$CH^3CH^2CH^2O.CH^2CH^2CH<^{CH^3}_{CH^3}$$

—L'oxyde mixte de propyle et d'isoamyle, bouillant à 125°, a été isolé du liquide catalysé provenant du passage des vapeurs d'un mélange équimoléculaire de propanol et d'alcool isoamylique, sur l'alun calciné chauffé vers 180-185°. Nous avons recueilli 89 cc. de liquide primitif. Il a fourni :

Eau	6 cc.
Amylène	4
Oxyde de propyle	7
Oxyde mixte	13
Oxyde d'isoamyle	15

Dans ce cas, où le catalyse a été bien conduite, la proportion d'amylène a été très faible, et nous avons pu obtenir à la fois les 3 éthers oxydes en quantité importante.

16° *Oxyde mixte d'isobutyle et d'isoamyle*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2.O.CH^2CH^2CH\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

— Un mélange à parties équimoléculaires d'alcools isobutylique et isoamylique primaires, a donné par catalyse un liquide d'où l'on a isolé après rectification :

Amylène.....	3 cc.
Oxyde mixte d'isobutyle-isoamyle....	8
Oxyde d'isoamyle.....	6

Nous n'avons pas trouvé de proportion notable d'oxyde d'isobutyle pour pouvoir l'identifier avec certitude. L'éther-oxyde mixte distillé sur le sodium bout à 138°-140°.

On voit que par catalyse directe par voie sèche sur l'alun calciné à une température relativement basse, et en présence d'une quantité suffisante de catalyseur, il est possible de préparer tous les éthers-oxydes des alcools primaires aliphatiques du premier terme jusqu'au cinquième, et également les éthers mixtes de ces alcools entre eux.

Egalement, l'alcool isopropylique, alcool secondaire, fournit une certaine quantité d'oxyde d'isopropyle. L'alcool isobutylique primaire est de tous les alcools celui qui nous a fourni les plus mauvais résultats, sauf dans un cas.

Il nous a paru superflu d'étudier dans ces conditions la préparation de l'oxyde de méthyle par notre nouveau catalyseur. Nous l'avons obtenu en quantité importante dans la préparation des éthers mixtes du méthanol et des autres alcools ; il n'est donc pas douteux qu'il doit se former avec la plus grande facilité par catalyse directe du méthanol.

Sauf pour la préparation des éthers-oxydes de l'alcool ordinaire et de l'alcool propyliques, qui avaient d'ailleurs été obtenus avec des rendements inférieurs aux nôtres, c'est la première fois que l'on arrive par une méthode catalytique par voie sèche, à la préparation des divers éthers-oxydes que nous avons signalés.

Cette méthode a l'avantage de ne pas être compliquée et de conduire du premier coup à des produits d'une très grande pureté.

Nous poursuivons ces travaux d'éthérification.

2 mai 1916.

N° 16. — Sur le dosage du phénol incomplètement nitré dans les eaux-mères de mélinite au moyen du brome ; par MM. MARQUEYROL et P. CARRÉ (1).

(13.7.1917)

Dans la fabrication de l'acide picrique on retrouve souvent, dans les eaux mères, une quantité variable de phénol sous forme de dérivés nitrosulfonés. Afin de suivre et de juger les différentes opérations, il est utile de doser ce phénol incomplètement nitré.

Le dosage précis peut se faire, ainsi que l'ont indiqué MM. Marqueyrol et Loriette, en déterminant le soufre qui se trouve à l'état de dérivé sulfoné, après avoir éliminé l'acide sulfurique et les sulfates. Mais cette méthode est longue.

Pratiquement, on se contente d'achever la nitration des eaux-mères en les concentrant et en les chauffant avec l'acide nitrique, puis de peser l'acide picrique formé. Cette méthode donne des résultats un peu faibles par suite de l'oxydation qui se produit pendant la nitration et aussi en raison de la solubilité de l'acide picrique. Mais, elle a le grand avantage d'être simple et de donner des résultats identiques à ceux que l'on doit attendre de la fabrication.

M. Jolibois, reprenant une idée de M. Thesmar, a proposé une méthode un peu plus rapide que la précédente et qui consiste à utiliser l'action du brome à froid, sur les eaux-mères de mélinite préalablement débarrassées de leur acide nitrique par évaporation dans le vide.

Lorsque l'on ajoute du brome aux eaux-mères de mélinite on obtient un précipité formé de dérivés bromonitrés du phénol. Si l'on pèse ce précipité, on obtient des résultats qui sont toujours notablement inférieurs aux résultats exacts. Les raisons de cette différence sont multiples. Comme l'a très bien remarqué M. Jolibois, l'une des causes d'erreur est la solubilité des produits formés, solubilité qui se trouve encore augmentée par la présence d'un excès de brome. Il faut y ajouter, comme nous le verrons plus loin, la réaction du brome en excès sur ces produits.

Devant cet insuccès de la méthode gravimétrique, M. Jolibois propose de doser volumétriquement par le brome, à froid, le phénol incomplètement nitré des eaux-mères de mélinite.

A cet effet, il prélève un certain volume d'eau-mère, évapore à

(1) Ce mémoire faisait partie du pli cacheté n° 214, déposé le 13 juillet 1917.

sec dans le vide à cent degrés, reprend par l'eau, ajoute un excès de liqueur de brome N/10, puis titre l'excès de brome au moyen de l'hyposulfite après avoir ajouté de l'iodure de potassium. Dans ces conditions, une molécule de brome correspondrait, à une molécule de phénol incomplètement nitré ou d'acide picrique.

Nous avons appliqué cette méthode eaux-mères reçues d'une fabrique de mélinite, puis à des eaux-mères préparées au laboratoire.

Les résultats obtenus sont toujours trop élevés. Les causes d'erreur sont multiples; elles ont été déterminées par l'étude de l'action du brome, à froid, sur les divers produits dont nous avons reconnu la présence dans les eaux-mères de mélinite.

I. — Essais de dosage volumétrique du phénol incomplètement nitré dans les eaux-mères de mélinite par le brome à froid.

a) *Eaux-mères d'une fabrique de mélinite.* — La teneur de ces eaux-mères en phénol incomplètement nitré a d'abord été fixée par la méthode de MM. Marqueyrol et Loriette.

Après élimination de l'acide sulfurique et des sulfates, on oxyde les dérivés sulfonés des eaux-mères, par l'acide nitrique et le chlorate de potasse et on dose l'acide sulfurique formé. A une molécule d'acide sulfurique ainsi trouvée correspond une molécule de phénol incomplètement nitré.

Les eaux-mères ainsi examinées accusent une teneur en phénol incomplètement nitré qui correspond à $11^{gr},9$ d'acide picrique par litre.

La liqueur de brome employée pour le dosage volumétrique était une liqueur N/10, préparée en dissolvant $2^{gr},79$ de bromate de potassium et $9^{gr},92$ de bromure de potassium dans un litre d'eau.

Nous avons prélevé 10 cc. d'eaux-mères, évaporé à sec dans le vide, repris par l'eau, acidulé par l'acide chlorhydrique et ajouté un excès de liqueur de brome N/10. Après un certain temps de contact, à froid, on ajoute un excès d'iodure de potassium et on titre l'iode mis en liberté à l'hyposulfite de soude.

On trouve alors des résultats variables avec :

1° La température à laquelle se fait l'opération ;

2° La durée de contact avec l'excès de brome ;

3° La quantité de brome en excès.

1° *Influence de la température.* — L'influence de la température a été reconnue aussi par M. Jolibois. Ce dernier a trouvé en effet qu'à la température de 40° la quantité de brome entré en réac-

tion est notablement supérieure à une molécule et qu'à la température de 70°, elle se rapproche de deux molécules.

Cette influence n'est pas négligeable à la température ordinaire, surtout lorsque celle-ci est voisine de 30°.

Ainsi, pour 10 cc. d'eaux-mères additionnés de 20 cc. de brome N/10, on trouve, après 10 minutes de contact :

Température.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.	Acide picrique correspondant par litre.		
		gr		gr
20°	11,2	12,8	au lieu de	11,9
30°	12,0	13,7	—	11,9

2° *Influence de la durée de contact.* — La quantité de brome entré en réaction augmente avec la durée de contact.

Pour 10 cc. d'eaux-mères additionnés de 20 cc. de brome N/10, on trouve à la température de 20°.

Durée de contact avec le brome.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.	Acide picrique correspondant par litre.		
		gr		gr
2 minutes	10,6	12,1	au lieu de	11,9
10 —	11,2	12,8	—	11,9
20 —	11,7	13,4	—	11,9
30 —	12,0	13,7	—	11,9

Ces différences s'accentuent quand la température s'élève.

A 30°, on trouve :

Durée de contact avec le brome.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.	Acide picrique correspondant par titre.		
		gr		gr
2 minutes	10,6	12,1	au lieu de	11,9
10 —	12,0	13,7	—	11,0
30 —	12,6	14,4	—	11,9

3° *Influence de l'excès de brome.* — La proportion de brome entré en réaction est d'autant plus élevée que l'excès de brome est plus grand. Les déterminations faites à la température de 20° et après 10 minutes de contact, ont donné :

Nombre de cc. de Br ajoutés à 10 cc. d'eaux-mères.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.	Acide picrique correspondant par litre.		
		gr		gr
20	11,2	12,8	au lieu de	11,9
30	11,6	13,3	—	11,9
40	12,2	13,9	—	11,9

On peut donc dire d'une manière générale que la méthode donne des résultats trop forts. L'écart est d'autant plus grand que la tem-

pérature est plus élevée, que la durée de contact avec la liqueur de brome est plus long et que l'excès de brome ajouté est plus considérable. On pourrait à la rigueur songer à établir des tables de correction pour tenir compte de l'influence du temps et de la température, mais la correction devient beaucoup plus difficile en ce qui concerne l'influence de l'excès de brome; on ne peut en effet connaître à priori la quantité de brome à ajouter, à moins de faire un essai préliminaire.

On ne peut songer à baser une méthode exacte d'analyse sur une réaction qui varie avec un aussi grand nombre de facteurs. Nous verrons d'ailleurs plus loin que ce ne sont pas là les seules causes d'erreur.

b) Eaux-mères préparées au laboratoire. — Ces eaux mères provenaient d'une préparation de mélinite faite avec un sulfophénol renfermant 25 0/0 de disulfophénol et 75 0/0 de monosulfophénol et conduite de façon à obtenir des eaux riches en phénol incomplètement nitré.

L'analyse de ces eaux-mères, par la méthode de MM. Marqueyrol et Loriette accusait une quantité de phénol incomplètement nitré correspondant à 28gr,1 d'acide picrique par litre.

Le dosage volumétrique par le brome a été effectué sur 10 cc. d'eaux-mères, à la température de 18°, après 10 minutes de contact avec 30,40 et 50 cc. de brome N/10. On trouve alors :

Nombre de cc. de Br ajoutés à 10 cc. d'eaux-mères.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.	Acide picrique correspondant par litre.		
30	26,4	29gr,2	au lieu de	28gr,1
40	27,8	31,8	—	28,1
50	30,5	31,9	—	28,1

On voit que l'influence de l'excès de brome est ici plus marquée que dans le cas dos eaux-mères de l'usine. On trouve également une influence plus marquée du temps et de la température.

Nous verrons plus loin que cela tient à la nature différente des produits qui se trouvent dans chacune de ces eaux-mères.

Aux nombreuses causes d'erreur qui précèdent, il faut encore ajouter l'action du brome sur les solutions aqueuses d'acide picrique.

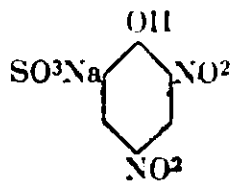
Lorsqu'on ajoute 5 cc. d'une solution N/10 de brome à 10 cc. d'une solution aqueuse à 0,2 0/0 d'acide picrique, on constate qu'après 10 minutes de contact, à 25°, il est entré en réaction 0,9 cc. de liqueur de brome. Il est à noter que la quantité de brome entré

en réaction diminue en présence de l'acide chlorhydrique libre, mais elle n'est jamais nulle.

Nous allons maintenant montrer que les résultats sont également troublés par la présence dans les eaux-mères de plusieurs nitrophénolsulfonates de soude, qui se comportent différemment envers le brome.

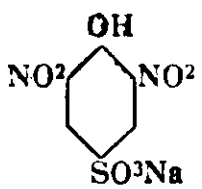
II. — Etude des produits se trouvant dans les eaux-mères de mélinite.

Le phénol incomplètement nitré des eaux-mères de mélinite se trouve en majeure partie sous la forme de dinitro-2-4-phénol-*o*-sulfonate de soude :



lequel provient évidemment d'une nitration incomplète du disulfophénol $C^6H^3(OH)(SO^3H)^2$ 2.4 ou 2.6, car dans le monosulfophéuol le groupement sulfoné se trouve en 4 (1).

Mais il se trouve toujours à côté de ce composé, une proportion variable de dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude :



qui provient d'une nitration incomplète du monosulfophénol $C^6H^4(OH)(SO^3H)4$ et peut-être aussi du disulfophénol $C^6H^3(OH)(SO^3H)^2$ 2.4.

La présence de ces deux dinitrophénolsulfonates isomères a été démontrée par la formation de dinitrophénols (2.4) et (2.6) lorsqu'on les soumet à l'hydrolyse. Nous les avons mis en évidence de de la façon suivante :

Les eaux-mères sont évaporées à sec, dans le vide, pour chasser la majeure partie de l'excès d'acide nitrique. Le résidu est repris par l'eau et saturé par le carbonate de chaux. On filtre le sulfate de chaux et on soumet la solution à un nombre suffisant de cristallisations fractionnées pour séparer le sulfate de soude des nitro-

(1) Voir Obermiller, *Ber.*, t. 40, p. 3623.

phénolsulfonates. Ces derniers sont ensuite hydrolysés par l'acide chlorhydrique.

30 gr. de dinitrophénolsulfonates sont dissous dans 500 cc. d'eau additionnés de 40 cc. d'acide chlorhydrique à 22° B^{é}, on chauffe le tout quatre heures à 180-200° en tubes scellés. On sépare les dinitrophénols mis en liberté et on épuise la liqueur acide à l'éther afin de ne pas perdre les dinitriphénols restés en solution.

En soumettant à la cristallisation dans l'alcool le produit brut obtenu, on obtient une première fraction constituée par du dinitrophénol (2.4) pur, fusible à 111°.

Les portions de queue présentent un point de fusion bien inférieur à celui du dinitriphénol (2.4). On en sépare du dinitrophénol (2.6) par cristallisation fractionnée des sels de baryum correspondants.

6 gr. de substance sont dissous dans une solution chaude de $2^{gr},5$ CO^3K^2 dans 100 cc. d'eau, puis additionnés d'une solution concentrée de $1^{gr},25$ $BaCl^2 2H^2O$. On laisse refroidir vers 35° et on sépare le sel de baryum déposé ; ce dernier se trouve enrichi eu sel de baryum du dinitrophénol (2.6), moins soluble que le sel de baryum de l'isomère (2.4). Les sels obtenus sont à nouveau transformés en dinitrophénols libres sur lesquels on répète l'opération précédente, et ainsi de suite jusqu'à obtenir le dinitrophénol (2.6) à l'état de pureté; il suffit de deux à trois traitements, lorsque le mélange renferme de 20 à 25 0/0 de dinitro-2.6; il en faut au moins cinq à six pour les teneurs inférieures à 10 0/0. On isole ainsi un dinitrophénol fusible vers 58°, qui a été identifié avec le dinitrophénol (2.6).

Les proportions relatives des deux dinitrophénolsulfonates de soude dans les eaux-mères dépendent surtout de la composition du sulfophénol employé. On trouve d'autant plus de dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude que le sulfophénol renferme plus de monosulfophénol; ce dernier se trouve en effet, en majeure partie, sous la forme de dérivé para-sulfoné.

Or, dans une note relative à l'influence de la sulfonation du phénol sur les rendements en acide picrique, nous avons montré que dans les conditions ordinaires de sulfonation du phénol, avec 5 parties d'acide sulfurique à 66° pour une partie de phénol, on obtient toujours un mélange de mono- et de disulfophénol. Nous avons aussi montré que les proportions de mono- et de disulfophénol dépendent de la concentration de l'acide sulfurique, de la température et de la durée de sulfonation.

On s'explique ainsi les résultats différents trouvés plus haut par

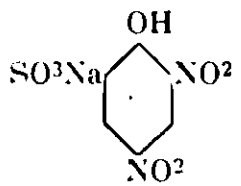
le dosage volumétrique au brome des eaux-mères d'une usine et des eaux mères préparées au laboratoire. Ces eaux-mères devaient provenir de la nitration de sulfophénols de compositions différentes.

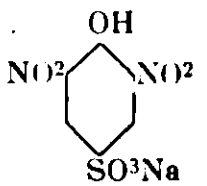
Ces deux dinitrophénolsulfonates de soude isomères ne sont pas les seuls produits que l'on peut rencontrer dans les eaux-mères de mélinite. Dans le cas d'un manque d'acide nitrique en fin de nitration, ou même dans le cas d'une agitation insuffisante, il peut se trouver aussi du mononitrophénolsulfonate de soude.

Dans le cas des opérations ayant manqué d'acide nitrique, eu fin d'opération, on trouve en effet de l'ortho-nitrophénol parmi les produits d'hydrolyse des nitrophénolsulfonates retirés des eaux-mères.

En résumé, les eaux-mères de mélinite renferment :

Toujours un mélange de dinitro-2.4-phénol-*o*-sulfonate de soude et de dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude :





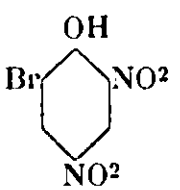
en proportions variables, suivant la composition du sulfophénol employé pour la nitration.

Parfois du mononitrophénolsulfonate de sonde. Ce dernier se rencontre dans le cas d'un manque d'acide nitrique en fin de nitration.

III. — Etude de la réaction du brome à froid sur les nitrophénolsulfonates de soude.

a) Action du brome sur le dinitro-2.4-phénol-o-sulfonate de soude. — Le dinitro-2.4-phénol-*o*-sulfonate de soude a été retiré, par cristallisation fractionnée, des eaux-mères de mélinite. La constitution en a été vérifiée par l'analyse et par l'hydrolyse qui donne uniquement du dinitrophénol-2.4.

Traité par le brome à froid, ce composé fournit du mono-bromo-6-dinitro-2.4-phénol :



fusible à 118°. Ce produit est identique au dérivé monobromé

obtenu par bromnration dn dinitrophénol-2.4, à froid, ce qui confirme sa constitution.

Il semblerait donc que le dosage volumétrique, par le brome à froid, du dinitro-2.4-phénol-*o*-sulfonate de soude devrait exiger une molécule de brome pour une molécule de dinitrophénolsulfonate. Cependant il est pratiquement difficile d'obtenir des résultats exacts, par suite de l'action du brome en excès sur le produit formé.

Les essais de dosage volumétrique d'une solution N/10 de dinitrophénolsulfonate de soude (soit 1gr,430 dans 100 cc.) ont donné les résultats suivants :

10 cc. de solution N/10 sont acidulés par l'acide chlorhydrique et additionnés de 20 cc. de brome N/10. On trouve à la température de 21° :

Durée de contact avec le brome.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.
2 minutes.....	10,0
10 —	10,6 au lieu de 10
20 —	10,9 — 10
30 —	11,2 — 10
1 heure.....	13,3 — 10

La proportion de brome entré en réaction augmente avec la quantité de brome en excès. A la température de 19°, on trouve, après 10 minutes de contact :

Nombre de cc. de Br ajoutés.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.
20	10,6 au lieu de 10
30	10,8 — 10
40	10,9 — 10

Ces différences augmentent avec la température. A 30°, on trouve :

Nombre de cc. de Br ajoutés.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.
20	11,8 au lieu de 10
30	12,2 — 10

Le dosage volumétrique par le brome du dinitro-2.4-phénol-*o*-sulfonate de soude ne peut donc donner des résultats exacts, que si l'on opère assez rapidement, à température suffisamment basse et en ayant soin de ne pas employer un trop grand excès de brome.

b) Action du brome sur le dinitro-2.6-phénol-p-sulfonate de soude. — Le dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude n'a pu être séparé à l'état de pureté par cristallisation fractionnée des eaux-mères de mélinite. Le produit pur a été préparé de la façon suivante :

100 gr. de phénol sont chauffés avec 135 gr. d'acide sulfurique à 66° B°. 10 heures à 100°. On obtient ainsi du *p*-sulfophénol $C^6H^4(OH)_1(SO^3H)_4$.

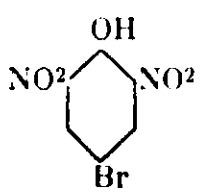
Ce dernier est dilué avec de l'eau à 250 cc., puis coulé dans une solution de 107 gr. de nitrate de soude dans 150 cc. d'eau. Il se forme ainsi du mononitrophénolsulfonate de soude. On ajoute à la solution 150 cc. d'eau et 85 gr. de nitrate de soude, puis on coule 107 gr. d'acide sulfurique à 66° B°. en maintenant la température à 102-105°. Il se forme alors du dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude et du dinitrophénol ; on laisse refroidir vers 85° et on filtre le dinitrophénol ; par refroidissement de la liqueur filtrée, le dinitrophénolsulfonate de soude cristallise. On le purifie par cristallisation dans l'eau.

La constitution du produit obtenu a été vérifiée par l'analyse, et par l'hydrolyse qui donne uniquement du dinitrophénol-2.6.

Cette suite de réactions constitue un mode de préparation du dinitrophénol-2.6 beaucoup plus avantageux que la nitration de l'*o*-nitrophénol avec séparation ultérieure des dinitro-2.4 et 2.6 formés.

La réaction du brome à froid sur le dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude est beaucoup plus complexe que la réaction sur le dinitro-2.4-phénol-*o*-sulfonate de soude.

Lorsqu'on ajoute à la solution du dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude, légèrement acidulée par l'acide sulfurique, exactement une molécule de brome, on obtient un produit brut, fusible vers 65°; qui renferme 31,2 0/0 de brome, c'est-à-dire plus que la teneur correspondant à un monobromodinitrophénol (30,4). Par cristallisation de ce produit dans l'alcool, on obtient, en majeure partie, du monobromo-4-dinitro-2.6-phénol :



fusible à 83°. Ce produit est identique au dérivé monobromé obtenu en traitant le dinitrophénol-2.6 par une molécule de brome à froid, ce qui confirme sa constitution.

Si maintenant on ajoute à la solution de dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude un excès de brome à froid, on obtient un produit brut qui, suivant la proportion de brome en excès et le temps de contact, peut renfermer jusqu'à 45 0/0 de brome. En soumettant ce produit à la cristallisation fractionnée dans l'alcool on en retire :

Du monobromo-6-dinitro-2.4-phénol, fusible à 118°, identique à celui obtenu par bromuration du dinitro-2.4-phénol-*o*-sulfonate de soude ;

Une faible quantité de dibromo-4.6-nitro-2-phénol, fusible à 115-116° ;

Il renferme aussi de la bromopicrine, reconnaissable à son odeur.

Il s'est donc produit, sous l'influence de l'excès de brome, une transposition du monobromo-4-dinitro-2.6-phénol en monobromo-6-dinitro-2.4-phénol et une bromuration plus avancée.

Ces résultats rendent inapplicable le dosage volumétrique par le brome du dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude, ainsi que le confirment d'ailleurs les essais suivants :

10 cc. de solution N/10 de dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude sont acidulés et additionnés de 20 cc. de brome N/10 ; on trouve, à la température de 20°

Durée de contact avec le brome.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.
2 minutes.....	8,8 au lieu de 10
5 —	10,6 — 10
10 —	11,5 — 10
20 —	11,9 — 10
30 —	12,4 — 10
1 heure.....	13,5 — 10

Ces différences s'accentuent rapidement quand l'excès de brome augmente. A la température de 20° et après 10 minutes de contact, on trouve :

Nombre de cc. de Br N/10 ajoutés.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.
20	11,5 au lieu de 10
30	13,8 — 10
40	14,8 — 10

L'élévation de la température exerce également une influence plus marquée que dans le cas du dinitro-2.4-phénol-*o*-sulfonate de

soude. A la température de 30° et après 10 minutes de contact on trouve :

Nombre de cc. de Br N/10 ajoutés.	Nombre de cc. de Br entrés en réaction.
20	12,4 au lieu de 10
30	16,0 — 10

Le dinitro-2.6-phénol-*p*-sulfonate de soude se comporte donc avec le brome, à froid, autrement que le dinitro-2.4-phénol-*o*-sulfonate de soude, en ce qui regarde à la consommation de brome. On ne peut donc songer à corriger les erreurs du dosage volumétrique par le brome. La correction, déjà fort difficile à établir pour l'un de ces composés, en raison du nombre de facteurs qui font varier les résultats, devient inapplicable à son isomère. Comme ces deux isomères se trouvent toujours *en proportions variables* dans les eaux mères de mélinite, il est impossible d'obtenir des résultats exacts.

c) Action du brome sur le mononitrophénolsulfonate de soude. — Nous avons vu plus haut, que dans le cas d'un manque d'acide nitrique, en fin de nitration, il peut aussi se trouver dans les eaux mères du mononitrophénolsulfonate de soude.

Nous n'avons pas déterminé la nature exacte du ou des mononitrophénolsulfonates de soude présents, car il nous a été impossible de les séparer à l'état de pureté. Comme nous l'avons indiqué, leur présence a été démontrée par la production d'orthonitrophénol volatil, dans l'hydrolyse du mélange de nitrophénolsulfonates.

Cette détermination n'est du reste pas nécessaire pour fixer leur influence sur le dosage par le brome des eaux-mères de mélinite. Le brome réagit à froid sur les mononitrophénols sulfonés pour donner des dibromonitrophénols, chaque molécule de mononitrophénolsulfonate réagissant sur deux molécules de brome au moins.

La présence de mononitrophénolsulfonate viendra donc, elle aussi, fausser les résultats du dosage, puisque dans la méthode proposée une molécule de brome doit correspondre à une molécule de phénol incomplètement nitré ou d'acide picrique.

IV. — Conclusions.

Le dosage volumétrique par le brome, à froid, du phénol incomplètement nitré des eaux-mères de mélinite, donne toujours des résultats trop élevés.

L'erreur est très variable avec la composition des eaux mères et avec les conditions de l'opération. Elle est due :

1° A ce que le phénol incomplètement nitré se trouve, dans les eaux-mères, sous plusieurs formes qui se comportent différemment envers le brome.

Il existe toujours dans les eaux-mères, deux dinitrophénolsulfonates de soude isomères et parfois aussi du ou des mononitrophénolsulfonates de soude.

2° A ce que la réaction du brome sur chacun des dinitrophénolsulfonates de soude est variable avec la température, la durée de contact avec le brome et la quantité de brome en excès.

3° A ce que le brome réagit aussi sur l'acide picrique resté en solution dans les eaux-mères.

(30 juin 1917).

N° 17. — Sur le dosage du phénol incomplètement nitré des eaux-mères de mélinite ; le rapport entre la composition de ces eaux-mères et le rendement d'une fabrication de mélinite ; par **MM. MARQUEYROL** et **P. CARRÉ.** (1)

(13.7.1917).

Nous avons montré dans le mémoire précédent que le dosage volumétrique du phénol incomplètement nitré des eaux mères de mélinite, par le brome, à froid, est inapplicable.

Le dosage précis doit toujours être fait par la méthode de MM. Marqueyrol et Loriette qui consiste à déterminer le soufre se trouvant à l'état de dérivé sulfoné, après élimination de l'acide sulfurique et des sulfates.

On obtient des résultats rapides et suffisamment exacts par la nitration complète des eaux-mères de mélinite et le dosage alcalimétrique de l'acide picrique formé. On opère de la façon suivante :

100 cm. d'eaux-mères sont concentrés jusqu'à ce que leur température d'ébullition atteigne 125°. On ajoute alors 25 cc. d'acide nitrique à 40° B^{é}, on chauffe 15 à 20 minutes à 115-120°, on ajoute encore 10 cc. d'acide nitrique et on continue de chauffer jusqu'à ce que la température d'ébullition atteigne à nouveau 120 à 125°. On ramène le volume à 100 cc. avec de l'eau, à froid, et on filtre à la trompe l'acide picrique formé. L'acide picrique recueilli est lavé 5 fois avec 4 cc. d'eau, en ayant soin de supprimer la communication avec la trompe avant chaque addition

(1) Ce mémoire faisait partie du pli cacheté n° 214 déposé le 13 juillet 1917.

d'eau afin que cette eau reste en contact un temps suffisant avec le produit à laver. Le produit lavé est ensuite dosé au moyen de soude N/10 en présence du rouge méthyle comme indicateur.

Il faut ajouter aux résultats obtenus la quantité d'acide picrique enlevée par le lavage. Nous avons trouvé que cette quantité varie de 0gr,12 à 0gr,16 selon la proportion d'acide picrique recueilli. Nous avons en outre vérifié que l'acide picrique resté dans les 100 cc. d'eaux-mères est sensiblement égal à celui qui s'y trouvait avant d'achever la nitration.

L'application de ce mode opératoire aux eaux-mères d'une fabrique de mélinite nous a donné les résultats suivants :

Acide picrique par litre donné par le dosage alcalimétrique.	Correction.	Acide picrique total par litre.	Acide picrique par litre trouvé par le dosage du soufre organique.
gr 10,2	gr + 1,4	gr 11,6	gr 11,9
10,1	»	11,5	»
10,25	»	11,65	»

Les résultats obtenus sont toujours un peu faibles, par suite de la combustion d'une petite fraction des produits pendant la nitration et peut-être aussi par suite de la présence d'une faible quantité de dérivé métasulfoné qui ne serait pas décomposé dans ces conditions. Mais cette méthode a le grand avantage de donner des résultats toujours semblables et identiques à ceux que l'on doit attendre de la fabrication. Elle ne présente pas les multiples causes d'erreur qui rendent variables les résultats du dosage volumétrique par le brome.

Pour contrôler exactement le rendement d'une fabrication de mélinite par l'examen des eaux-mères, il faut en outre y doser l'acide sulfurique total. En effet, la dilution de ces eaux-mères n'est pas constante ; l'eau ajoutée en fin de nitration n'est généralement pas mesurée et peut varier dans des proportions qui ne sont pas négligeables.

Dans le cas des eaux-mères étudiées nous avons trouvé : 472gr,7 d'acide SO^4H^2 par litre, et une quantité de phénol incomplètement nitré correspondant à 11gr,9 d'acide picrique par litre.

Comme le sulfophénol est préparé avec 1 partie de phénol et 5 parties d'acide sulfurique à 93 0/0 soit 465 gr. de SO^4H^2 pour

100 gr. de phénol, on en conclut qu'à 100 parties de phénol correspond une quantité de phénol non nitré qui représente :

$$\frac{11,9 \times 465}{472,7} = 11^{gr},7 \text{ d'acide picrique}$$

Le rendement maximum que l'on peut attendre de la fabrication courante, telle qu'elle est actuellement établie, étant voisin de 195 0/0, on trouve ainsi que le rendement de l'opération qui correspond aux eaux-mères examinées est au maximum de 183 a 184 0/0.

(Paris, le 9 juillet 1917.)

N° 18. — La transformation des acides dinitrophénolsulfoniques en acide picrique; par **MM. MARQUEYROL, P. CARRÉ** et **P. LORIETTE** (1).

(28.12.1917).

Dans une note précédente (ce *Bull.*, p. 131), nous avons montré que les eaux-mères de mélinite renferment deux dinitrophénolsulfonates de soude isomères : le sel de soude de l'acide dinitro-2.4-phénolsulfonique-6, et le sel de soude de l'acide dinitro-2.6-phénolsulfonique-4, avec une proportion dominante du premier, c'est-à-dire du dérivé sulfoné en 6.

Nous nous sommes proposé d'étudier la transformation de ces deux composés en acide picrique dans différentes conditions de température et de concentration nitrique.

Les dinitrophénolsulfonates de soude, préparés ainsi qu'il a été précédemment indiqué (note citée) ont été chauffés, à diverses températures, pendant des temps variables, avec des quantités données d'acide nitrique à 40° Bé et à 31°,5 Bé, puis avec des eaux-mères de mélinite à 50 gr. et à 25 gr. d'acide NO^3H par litre.

1° *Essais avec l'acide nitrique.*

2 gr. de dinitrophénolsulfonate de soude ont été chauffés avec 10 cc. d'acide nitrique à 40° Bé, ou avec $14^{cc},8$ d'acide nitrique à 31°,5 Bé, ce qui, dans chaque cas, représente $8^{gr},5$ de NO^3H. Après le chauffage, on dilue avec 25 cc. d'eau, on laisse refroidir et on extrait par le benzène l'acide picrique formé ; il suffit de trois extractions, au moyen de 20 cc. de benzène chaque fois,

(1) Ce mémoire faisait partie du pli cacheté n° 220, déposé le 28 décembre 1917.

pour enlever tout l'acide picrique. Les extraits benzéniques sont réunis et évaporés à sec; le résidu d'acide picrique est pesé.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Position du groupe sulfo..	Concentration de NO^3H.	Température.	Temps de chauffe.	Rendement en acide picrique par rapport au rendement théorique.
4	40° Bé	105°	2 heures	96 %
6	—	105	2 —	96
4	—	100	2 —	96
6	—	100	2 —	80
4	—	90	2 —	90
6	—	90	2 —	76
4	—	80	2 —	82
6	—	80	2 —	70
4	—	70	3 —	72
6	—	70	3 —	7
6	—	70	18 —	78
4	—	42	75 —	63
6	—	42	75 —	28
4	31°,5 Bé	110°	2 heures	96 %
6	—	110	2 —	96
4	—	105	2 —	96
6	—	105	2 —	48
4	—	100	2 —	94
6	—	100	2 —	29
4	—	90	2 —	89
6	—	90	2 —	17

2° *Essais avec les eaux-mères de mélinite de concentration nitrique donnée.*

Les eaux-mères de mélinite employées ont d'abord été débarrassées du phénol non nitré qu'elles renferment par un chauffage de 4 heures à 110° avec 100 gr. d'acide nitrique NO^3H par litre. L'acide picrique formé est séparé par extraction au moyen du benzène. Les eaux-mères débarrassées d'acide picrique sont éva-

porées à sec dans le vide, afin de chasser l'excès d'acide nitrique. Le résidu est repris par l'eau et ramené à la concentration de 54° Bé à la température de 60°, puis additionné d'une quantité suffisante d'acide nitrique pour amener la teneur à 50 gr. ou à 25 gr. de NO^3H par litre.

2 gr. de dinitrophénolsulfonate de soude ont été dissous dans 100 cc. d'eau mère ainsi préparée. La solution a été chauffée pendant des temps divers à différentes températures. Après le chauffage, on dilue à 200 cc. et on extrait par le benzène l'acide picrique formé. Ce dernier est pesé.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Position du groupe sulfo.	Concentration en NO^3H par litre.	Température.	Temps de chauffe.	Rendement en acide picrique par rapport au rendement théorique
4	50 grammes	115°	2 heures	96 %
6	—	115	2 —	92
4	—	110	2 —	96
6	—	110	2 —	75
4	—	100	6 —	92
6	—	100	6 —	61
4	—	90	12 —	82
6	—	90	12 —	36
4	—	80	48 —	52
6	—	80	48 —	32
4	25 grammes	115°	3 heures	92 %
6	—	115	3 —	51
4	—	110	5 —	88
6		110	5 —	48
4	—	100	6 —	51
6	—	100	6 —	36
4	—	90	8 —	41
6	—	90	8 —	19

On voit que la transformation en acide picrique de l'acide dinitro-2.4-phénolsulfonique-6 est plus lente que celle de l'acide dinitro-2.4-phénolsulfonique-4.

Ce fait explique que le sel de soude de l'acide dinitro-2.4-phénolsulfonique-6 soit toujours prépondérant dans les eaux-mères de mélinite.

C'est sans doute là la véritable cause des différences de rendement observées dans les nitrations comparatives de l'ortho et du para-sulfo-phénol; lorsqu'en effet on achève la nitration de ces composés, on obtient des rendements assez voisins.

Il résulte de ce qui précède que, dans la fabrication de l'acide picrique, où l'on ne doit pas compter sur une source de chaleur extérieure et où l'on doit par conséquent rechercher l'achèvement le plus rapide de la réaction, il est plus avantageux de s'adresser aux dérivés para qu'aux dérivés ortho.

Les résultats qui précèdent montrent aussi que la vitesse de transformation des dinitrophénolsulfonates en acide picrique diminue très notablement avec la concentration du milieu en acide nitrique. On doit donc, dans la fabrication de l'acide picrique, régler la concentration des eaux-mères en fin de nitration, selon la vitesse du refroidissement, de telle sorte que cette concentration soit suffisante pour que la nitration puisse être complète.

Conclusions.

La transformation en acide picrique de l'acide dinitro-2.6-phénolsulfonique-4 est plus rapide que celle de l'acide dinitro-2.4-phénolsulfonique-6. Il est donc préférable, dans la fabrication de l'acide picrique, d'effectuer la nitration avec un sulfophénol renfermant le maximum de disulfophénol-2.4, puisque nous avons déjà montré d'autre part (note précédente) que le disulfophénol donne un rendement plus élevé que le monosulfophénol.

Le 24 décembre 1917.

N° 19. — Essais de préparation de l'acide picrique par le procédé à l'acide nitrique et en employant des acides nitriques de différentes concentrations; par MM. M. MARQUEYROL, P. CARRÉ et P. LORIETTE (1).

(28.12.1917).

Mode opératoire employé.

Le sulfophénol a été préparé en mélangeant :

Phénol.....	100 gr.
Acide sulfurique à 92.5 0/0 H^2SO^4.....	450 gr. ou 250 gr.

et chauffant pendant 3 heures au bain-marie.

(1) Ce mémoire faisait partie du pli cacheté n° 220, déposé le 28 décembre 1917.

Degré B° de l'acide nitrique.	Quantité de NO^3H employé pour la nitration.	Composition du sulfophénol.	Poids d'acide picrique obtenu pour 100 gr. de phénol, sans tenir compte de l'acide picrique des eaux-mères.	P. S. de l'acide picrique.	Remarques.
36°	383 gr. (6 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 Ac. sulfurique à 92.5 % H^2SO^4.. 250	Sans chauffer à 110°.... 179 gr En chauffant 3 h. à 110°. 199	120°8 120,8	
31,5	384 gr. (6 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 450	Sans chauffer à 110°.... 188 En chauffant 3 h. à 110°. 202	121,2 121,4	Le coulage du sulfo se fait en 40'; on atteint facilement 110° que l'on maintient 25'.
	384 gr. (6 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 250	Sans chauffer à 110°.... 180 En chauffant 3 h. à 110°. 196	121,1 121,0	Le coulage du sulfo se fait en 20'; on atteint 110° que l'on maintient 10' environ.
27,9	383 gr. (6 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 450	Sans chauffer à 110°.... 162 En chauffant 3 h. à 110°. 196	119,6 120,4	Le coulage du sulfo se fait rapidement; on atteint péniblement 110° que l'on maintient quelques minutes seulement.
	383 gr. (6 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 250	Sans chauffer à 110° ... 157 En chauffant 3 h. à 110°. 183	119,1 120,2	Le coulage se fait presque d'un seul coup; on atteint 105-106° et la température tombe rapidement au-dessous de 100°.

Degré B° de l'acide nitrique.	Quantité de NO^3H employé pour la nitration.	Composition du sulfophénol.	Poids d'acide picrique obtenu pour 100 gr. de phénol, sans tenir compte de l'acide picrique des eaux-mères.	P. S. de l'acide picrique.	Remarques.
23°	385 gr. (6 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 450	Sans chauffer à 110°.... 62 gr En chauffant 3 h. à 110°. 176	107° 119,1	Le coulage se fait presque d'un seul coup; réaction violente, beaucoup de vapeurs nitreuses. On atteint 103° et la température tombe aussitôt.
31,5	250 gr. (4 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 450	Sans chauffer à 110°.... 125 En chauffant 3 h. à 110°. 168	107° 80 (produit brun foncé)	
31,5	250 gr. (4 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 450	Après 3 h. chauffage à 110°..... 157 Acide picrique restant dans les eaux-mères sous forme de dinitrophénolsulfonate..... 40 NO^3H libre dans les eaux-mères..... 6	117,7	Le ballon dans lequel on fait l'opération est muni d'un réfrigérant descendant qui condense 77 gr. d'acide nitrique ($d_4^{15} = 1,21$) *que l'on verse dans le ballon* quand le coulage du sulfo est terminé; puis on chauffe 3 h. à 110°.
31,5	310 gr. (5 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 250	En chauffant 3 h. à 110°. 148 NO^3H libre dans les eaux-mères..... 20,2	117,4	On recueille 110 gr. d'acide nitrique ($d_4^{15} = 1,20$) que l'on ne verse pas dans le ballon; on chauffe 3 h. à 110°.

Degré B° de l'acide nitrique.	Quantité de NO^3H employé pour la nitration.	Composition du sulfophénol.	Poids d'acide picrique obtenu pour 100 gr. de phénol, sans tenir compte de l'acide picrique des eaux-mères.	P. S. de l'acide picrique.	Remarques.
31°5	310 gr. (5 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 250	En chauffant 3 h. à 110°. 171 gr NO^3H libre dans les eaux-mères..... 20,2	118°8	On recueille 102 gr. d'acide nitrique ($d_4^{15} = 1,21$) *que l'on verse dans le ballon* quand le coulage est terminé, puis on chauffe 3 h. à 110°.
31,5	310 gr. (5 mol. HNO^3)	Phénol..... 180 H^2SO^4 92.5 %.. 250	En chauffant 3 h. à 110°. 178 NO^3H libre dans les eaux-mères..... 12,5	120,6	Le ballon dans lequel se fait l'opération est surmonté pendant le coulage du sulfo d'un réfrigérant ascendant; le coulage terminé, on porte 3 h. à 110°.
31,5	310 gr. (5 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 250	Après 3 h. à 110°..... 178 Acide picrique restant sous forme de dinitrophénolsulfonate dans les eaux-mères..... 48,5 NO^3H libre dans les eaux-mères..... 19	119,1	On recueille 100 gr. d'acide nitrique ($d_4^{15} = 1,20$) *que l'on verse dans le ballon* après le coulage du sulfo on chauffe ensuite 3 h. à 110°.
31,5	310 gr. (5 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 250	Après 3 h. à 110°..... 137 Acide picrique restant sous forme de dinitrophénolsulfonate dans les eaux-mères..... 49,5 NO^3H libre dans les eaux-mères..... 0,2	85	On coule le sulfo dans 2M,5 HNO^3, le coulage terminé on ajoute 2M,5 HNO^3; beaucoup de vapeurs nitreuses; on porte 3 h. à 110°.

Degré B° de l'acide nitrique.	Quantité de NO^3H employé pour la nitration.	Composition du sulfophénol.	Poids d'acide picrique obtenu pour 100 gr. de phénol, sans tenir compte de l'acide picrique des eaux-mères.	P. S. de l'acide picrique.	Remarques.
31°5	310 gr. (5 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 450	Après 3 h. à 110°..... 202 gr Acide picrique sous forme de dinitrophénolsulfonate dans les eaux-mères..... 1,8 NO^3H libre dans les eaux-mères..... 34,5	120°8	On recueille 106 gr. d'acide nitrique ($d_4^{15} = 1,22$) *que l'on verse dans le ballon* quand le coulage du sulfo est terminé; puis on porte 3 h. à 110°.
31,5	310 gr. (5 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 350	On ne chauffe pas 3 h. à 110°..... 175 Acide picrique sous forme de dinitrophénolsulfonate..... 33,8 NO^3H restant eaux-mères 18,8	119,4	Opération ordinaire, c'est-à-dire qu'on ne recueille pas l'acide qui distille et le coulage du sulfo terminé on ne porte pas 3 h. à 110°.
31,5	310 gr. (5 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 350	On chauffe 3 h. à 110°... 190 Acide picrique sous forme de dinitrosulfonate..... 17,6 NO^3H restant eaux-mères 8,8	120,1	Le coulage du sufo terminé; on porte 3 h. à 110°.
31,5	310 gr. (5 mol. HNO^3)	Phénol..... 100 H^2SO^4 92.5 %.. 350	On chauffe 3 h. à 110° .. 200 Acide picrique sous forme de dinitrosulfonate .... 6,6 NO^3H restant eaux-mères 17	120,2	On recueille 102 gr. d'acide nitrique qui distille pendant le coulage du sulfo ($d_4^{15} = 1,19$). *On verse cet acide dans le ballon, après le coulage du sulfo;* puis on porte 3 h. à 110°.

Le phénol employé dans tous les essais était du phénol synthétique (point de solidification = 40°,7); l'acide sulfurique était de l'acide sulfurique ordinaire du commerce (à 92,5 0/0 H^2SO^4).

Le sulfo, porté à la température de 70° environ, est coulé plus ou moins rapidement dans un poids *p* d'acide nitrique à *n*° Bé, *p* étant tel que le poids de monohydrate, NO^3H, employé, soit 380 gr., c'est-à-dire à peu près 6 molécules NO^3H. La température de l'acide nitrique au moment du coulage est d'environ 20°; l'acide nitrique est placé dans un ballon à fond plat de 3 litres entouré de sciure de bois. Pour certains essais, on a fait simultanément 2 essais comparatifs pour chaque concentration d'acide nitrique essayée. Pour l'un des essais on a laissé la masse refroidir d'elle-même, après coulage du sulfo, jusqu'à la température ordiuaire; pour le 2e essai, on a chauffé la masse, après coulage du sulfo, pendant 3 heures à 110° et on a laissé refroidir à la température ordinaire. On a ensuite étendu d'eau de manière à ramener toute la masse à un volume d'environ 1.500 cc., puis filtré à la trompe pour séparer l'acide picrique, en ayant soin qu'au moment de la filtration les masses soient, pour 2 essais comparatifs, à la même température (environ 25°). On a ensuite lavé, séché, jusqu'à poids constant et pesé l'acide picrique obtenu.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau précédent.

Conclusions.

Il résulte des chiffres précédents qu'il est possible d'obtenir de très bons rendements en acide picrique en employant pour 100 gr. de phénol 350 gr. d'acide sulfurique à 92,5 0/0 et 5 molécules NO^3H sous forme d'acide nitrique à 31°,5 Bé, mais en s'arrangeant pour utiliser complètement l'acide nitrique employé.

Il ne parait guère possible, quel que soit le mode opératoire suivi, de descendre au-dessous de ces proportions d'acide sulfurique et d'acide nitrique, du moins en laboratoire.

Paris, le 22 décembre 1917.

N° 20. — Sur l'iodhydrine dérivée de l'éther cinnamylméthylique ; par M. Henri BEAUFOUR.

(15.12.1919.)

Dans plusieurs notes, publiées il y a quelques années (1), j'ai décrit l'éther cinnamylméthylique $C^6H^5\text{-}CH = CH\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^3$ et

(1) Beaufour, *Bull. Soc. chim.*, 1912, (4), t. 11, p. 648; t. 13, p. 349 et 354.

signalé que ce corps fixe l'acide hypoiodeux en donnant l'iodhydrine du glycol correspondant. Dans le présent mémoire dont la publication a été retardée par mes occupations militaires, je complète l'étude de cette iodhydrine et de ses dérivés, notamment en ce qui concerne la transposition moléculaire provoquée par l'azotate d'argent. Théoriquement, on peut attribuer à cette iodhydrine l'une des formules suivantes :

(I) C^6H^5-CH(OH)-CHI-CH^2-O-CH^3

(II) C^6H^5-CHI-CH(OH)-CH^2-O-CH^3

Or, les carbures de constitution analogue, tels que le styrolène et le méthylstyrolène fixent l'acide hypoiodeux avec formation d'iodhydrines correspondants à la formule I, il est donc très vraisemblable que l'iodhydrine en question possède également la structure, exprimée par le schéma I.

D'autre part, j'ai montré dans ma présente note que les éthers hypoiodeux se fixent sur l'éther cinnamylméthylique en donnant les alcoyliodhydrines :

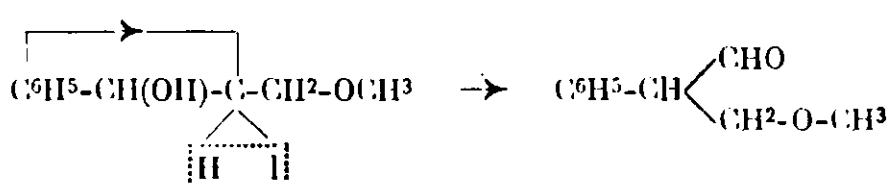
C^6H^5-CH(OR)-CHI-CH^2-O-CH^3.

Il est donc très probable que la fixation de l'acide hypoiodeux libre se fait de la même manière.

Je rappelle que l'iodhydrine dérivée de l'éther cinnamylméthylique se comporte vis-à-vis de divers réactifs, d'une façon tout à fait normale : la potasse sèche la transforme en oxyde d'éthylène correspondant C^6H^5-CH-CH-CH^2-O-CH^3, la diméthylamine donne
O

l'aminoalcool : C^6H^5.CH(OH).CH(N(CH^3)^2)CH^2.OCH^3 (ω-méthoxyméthyléphédrine), dont j'ai étudié les propriétés physiologiques (1), mais dont la constitution n'est pas définitivement établie.

Traitée par l'azotate d'argent, cette iodhydrine subit une transposition moléculaire, d'après le schéma bien connu (2) :

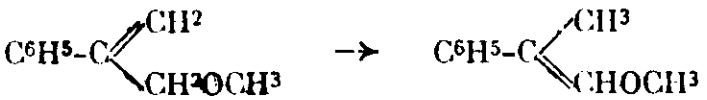


en donnant l'aldéhyde méthyltropique, ce qui montre que l'io-

(1) Beaufour, *Bull. Soc. pharm.*, 1913, t. 20.

(2) Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1907, (4), t. 1, p. 1205.

dhydrine possédait bien un oxhydrile en α. L'oxydation de cette aldéhyde conduit à l'acide méthyltropique C^6H^5-CH(CH^2OCH^3)-COOH. Je croyais pouvoir passer de cet acide à l'alcool primaire correspondant par hydrogénation de son éther C^6H^5-CH(CH^2OCH^3)-CH^2OH puis, de là, à son produit de déshydratation (C^6H^5-C(CH^2OCH^3) = CH^2 qui présentait un intérêt particulier au point de vue de la possibilité de son isomérisation par la potasse (1).



Malheureusement, mes efforts dans cette voie n'ont pas donné le résultat cherché : la réduction du méthyltropate de méthyle par la méthode de Bouveault et Blanc ne m'a donné, comme produit bien défini, que de l'acide atropique C^6H^5-C$\leqslant^{COOH}_{CH^2}$; il y aurait donc, dans cette réaction, tout à la fois saponification de la fonction éther-sel et élimination d'alcool aux dépens de la fonction éther-oxyde avec création d'une liaison éthylénique.

La méthode de Cannizaro, appliquée à l'aldéhyde méthyltropique n'a non plus donné aucun résultat positif.

Partie expérimentale.

Iodhydrine dérivée de l'éther cinnamylméthylique.

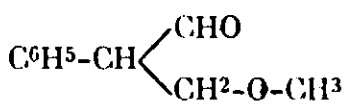
C^6H^5-CH(OH)-CHI-CH^2-O-CH^3

On dissout 40 gr. d'éther cinnamylméthylique dans 200 cc. d'éther humide, on ajoute 40 gr. de HgO, puis, peu à peu 75 gr. d'iode. Lorsque la réaction, qui est assez lente à s'amorcer, est terminée, on essore le HgI^2, on lave la solution éthérée au KI additionné de $NaHSO^3$, puis à l'eau, on sèche sur Na^2SO^4 et on chasse l'éther dans le vide.

L'iodhydrine déjà décrite se présente sous forme d'un liquide sirupeux jaune pâle qui ne peut être distillé même dans le vide.

Rendement : 65-70 gr. (env. 80 0/0 de la théorie).

Aldéhyde méthyltropique :



Une solution de 65 gr. d'iodhydrine dans le même volume d'éther est versée peu à peu, en agitant, dans une solution de

(1) Voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 649.

80 gr. de NO^3Ag dans 80 cc. d'eau. La réaction dégage beaucoup de chaleur; quand elle est terminée, on décante la solution éthérée, on l'agite de nouveau avec une solution de NO^3Ag fraîche, on décante, on lave à l'eau et on distille l'éther. Le résidu (32-35 gr.) est traité par 100 cc. de solution de $NaHSO^3$.

La combinaison bisulfitique qui se forme est pâteuse et difficilement essorable. On la dissout dans l'eau froide et on lave plusieurs fois à l'éther. On décompose ensuite à froid par un grand excès de CO^3K^2 et on reprend l'aldéhyde par l'éther. On obtient 15 gr. d'aldéhyde, distillant à 123-124° (14 mm.) (1).

Liquide faiblement ambré, d'odeur légèrement piquante. Il commence à bouillir vers 217-218° sous la pression ordinaire, mais se polymérise bientôt et ne distille plus. $d_0 = 1,0711$.

Cette aldéhyde recolore le réactif de Schiff, réduit NO^3Ag ammoniacal, mais non la liqueur de Fehling; elle se combine au bisulfite avec dégagement de chaleur. L'eau chaude décompose la combinaison bisulfitique.

Analyse. — Subst., 0gr,1747; CO^2, 0gr,4671; H^2O, 0gr,1228. — Trouvé : C 0/0, 72.92; H, 7.86. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$: C 0/0, 73.17; H, 7.31.

La *semicarbazone*, recristallisée dans l'alcool, fond à 125°.

L'*oxime* est un liquide visqueux. P. E. 175° (sous 15 mm.) $d_0 = 1,121$.

Analyse. — Subst., 0gr,2979; employé 33cc,3 de HCl N/20. — Trouvé : N 0/0, 7.80. — Calculé pour $C^{10}H^{13}NO^2$: N 0/0, 7.82.

Acide méthyltropique :

C^6H^5-CH-(CH^2-O-CH^3)CO^2H

On dissout 38 gr. de NO^3Ag dans 38 cc. d'eau et on ajoute à cette solution 17 gr. d'aldéhyde méthyltropique, puis de l'alcool en quantité suffisante pour obtenir une solution limpide.

On verse alors de 5 en 5 minutes, par portions de 30-40 cc. un volume de 800 cc. de soude $n/2$.

On laisse en contact 12 h., on filtre, on fait passer un courant de CO^2, on concentre la solution au bain-marie, on lave à l'éther et on acidule. L'acide mis en liberté est repris par l'éther et distillé dans le vide. P. E. 177-180° (sous 15 mm.). Rendement 14 gr.

(1) Les éthers non combinables au bisulfite, donnent environ 12 gr. de résidu qui se décompose à la distillation en perdant de l'iode; toute l'iodhydrine n'a donc pas été transformée. Dans aucun cas, nous n'avons constaté la formation d'un éther nitrique.

L'acide cristallise par refroidissement ; on purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole. P. F. 63°.

Analyse. — Subst., 0gr,1989 ; CO^2, 0gr,4848 ; H^2O, 0gr,1229. — Trouvé : C 0/0, 66.47 ; H, 6.91. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^3$: C 0/0, 66.66 ; H, 6.66.

Le *méthyltropate d'éthyle*, obtenu par éthérification de l'acide en présence de SO^4H^2 est un liquide incolore, d'odeur faible. P. E. 139-140° (10 mm.) et 250-251° (765 mm.) $d_0 = 1.0724$.

Analyse. — Subst., 0gr,2077 ; CO^2, 0gr,5273 ; H^2O, 0gr,1513. — Trouvé : C 0/0, 69.24 ; H, 8.05. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^3$: C 0/0, 69.23 ; H, 7.69.

Essais de préparation de l'alcool méthyltropique.

J'ai fait deux essais : dans le premier j'ai laissé tomber d'un seul coup une solution de 24 gr. de méthyltropate d'éthyle dans 300 gr. d'alcool abs. sur 16 gr. de sodium.

Dans le deuxième j'ai ajouté peu à peu 16 gr. de sodium à une solution de 24 gr. de méthyltropate d'éthyle dans 200 gr. d'alcool.

Dans les deux cas la réaction est très vive et le sodium se dissout rapidement. On chauffe quelques heures au B.-M., on ajoute de l'eau, on distille l'alcool, on acidule et on épuise à l'éther.

On sépare le produit au moyen de CO^3NaH en produits neutres et en produits acides.

a) *Produits neutres* (6 gr.). — Le produit bout sans point fixe entre 100-130° (10 mm.).

Les diverses fractions ont été analysées, mais aucune ne correspond à l'alcool cherché.

Ce sont probablement des mélanges d'alcool méthyltropique et d'alcool hydratropique ;

b) *Produits acides* (12 gr.). — Les produits acides cristallisent partiellement en longues aiguilles. Celles-ci sont essorées et recristallisées dans CCl^4. P. F. 106°. P. E. 156-159° (11 mm.).

Cet acide ne fixe pas le brome et donne par distillation sèche du styrolène. Ces caractères sont ceux de l'acide atropique. Un mélange de notre acide avec de l'acide atropique pur (Merck) a accusé le même P. F. 106°.

Analyse. — Subst., 0gr,1661 ; CO^2, 0gr,4449 ; H^2O, 0gr,0951. — Trouvé : C 0/0, 73.05 ; H, 6.06. — Calculé pour $C^9H^8O^2$: C 0/0, 72.97 ; H, 5.40.

La partie liquide de l'acide est probablement de l'acide hydratropique.

(Hôpital Boucicaut. Laboratoire de M. Tiffeneau.)

N° 21. — Sur la glycérophosphatase des graines; par M. Antoine NĚMEC.

(12.12.1919).

L'acide glycérophosphorique joue un rôle considérable dans les transformations des matières de la cellule végétale, étant la partie essentielle des phosphatides. Seulement, nos connaissances sur le rôle physiologique des phosphatides dans les cellules végétales sont encore trop peu avancées pour que nous puissions nous en former à l'heure actuelle une image précise. Il semble qu'entre les phosphatides et la chlorophylle existe un rapport remarquable. Bernardi et Chiarulli (1) ont démontré que l'augmentation de la lécithine pendant la germination des graines à la lumière a lieu parallèlement à la formation de la chlorophylle, et que la destruction des matières colorantes de la feuille à l'obscurité est accompagnée par la disparition successive des phosphatides, ce qui semble appuyer l'hypothèse de la chlorolécithine, défendue par Gautier, Hoppe-Seyler et Stoklasa (2).

Il est plus que certain que la molécule des phosphatides pendant la germination à l'obscurité subit progressivement, comme dans l'organisme animal, une désagrégation sous l'influence de plusieurs enzymes qui l'amènent finalement à l'état de produits solubles. Le dédoublement de la lécithine ne s'arrête pas à la formation de l'acide glycérophosphorique; il continue jusqu'au bout en dégageant l'acide phosphorique.

Il n'y a pas longtemps que j'ai démontré (3) que la glycérophosphatase est très répandue dans les cellules végétales et dans les tissus des graines non germées.

Mes expériences furent exécutées avec les sels alcalins de l'acide β-glycérophosphorique qui se trouve dans le commerce (E. Merck, Darmstatt) et dont la constitution s'établit, d'après la technique de Bailly (4), par transformation en acide dioxyacétone-phosphorique lequel traité en milieu sulfurique par certains phénols (codéine, résorcine, etc.) donne des colorations caractéristiques.

Le glycérophosphate de sodium ne fournit directement aucune réaction de l'acide phosphorique.

(1) Bernardi et Chiarulli, *Staz. sperim. agrar. ital.*, 1908, t. **42**, p. 97.
(2) Stoklasa, *Beihefte zum Bot. Zentralblatt*, 1913, t. **30**, p. 167.
(3) Nemec, *Biochem. Zeitschr.*, 1919, t. **93**, p. 94.
(4) Bailly, *Ann. de Chim.*, 1916, t. **6**, p. 96-154; 1916, p. 215-278.

Dans mes expériences, j'ai d'abord dosé la quantité totale d'acide phosphorique à l'aide du procédé par combustion de Neumann. Dans 100 cc. de solution de glycérophosphate de sodium à 1 0/0 j'ai :

	$Mg^2P^2O^7$.	P^2O^5.
	gr	gr
Trouvé	0,5599	0,3572
Calculé	»	0,3591

La décomposition de l'acide glycérophosphorique par l'action des ferments des graines fut suivie en déterminant la quantité d'ion $PO^{4'''}$ libérée de la manière suivante :

5 gr. de farine de graines broyées dans un moulin furent mélangés dans un tube bien bouché avec une solution de 100 cc. de glycérophosphate de sodium dans l'eau stérile et 2 centimètres cubes de toluène (pour exclure les actions microbiennes). Après un temps déterminé de séjour dans le thermostat, la solution fut filtrée et dans 25-50 cc. du filtrat la quantité d'acide phosphorique fut dosée d'après Schmitz, à l'aide de la mixture ammoniaco-magnésienne. Pour obtenir le phosphate pur, le précipité filtré et lavé fut dissous dans l'acide nitrique dilué et le filtrat reprécipité à l'état de phosphomolybdate d'ammonium, de nouveau filtré, lavé et transformé ensuite en phosphate ammoniaco-magnésien.

En même temps, j'ai exécuté des expériences témoins :

1. Avec la solution à 1 0/0 de glycérophosphate de sodium, la mixture ammoniaco-magnésienne donnait après 48 heures à 25° une faible quantité du phosphate ammoniaco-magnésien :

	$Mg^2P^2O^7$.	P^2O^5.
	gr	gr
100 cc. de solution ont, en effet, fourni...	0,0023	0,0014

2. Les graines non germées ne contiennent que des traces de phosphates. Ce n'est que pendant la durée des expériences que la présence de l'acide phosphorique fut constatée dans le filtrat du mélange des graines broyées avec l'eau, à cause du dédoublement des matières albuminoïdes, des phosphatides, de la phytine et d'autres éthers organiques des graines, par action des diastases autolytiques. Toutes mes expériences sur l'action de la glycérophosphatase furent accompagnées d'expériences témoins dans lesquelles j'ai établi la quantité d'acide phosphorique qui est dégagée par les tissus des graines seules en présence de 2 0/0 du toluène comme antiseptique. Voici quelques résultats obtenus

avec 5 gr. de graines p. 100 cc. d'eau après 48 heures de durée des expériences à 25° C :

	P^2O^5. mg
Zea Mays	16,26
Sinapis alba,	31,25
Glycine hispida	27,75

Il reste à montrer la nature diastasique de ces phénomènes, en particulier la sensibilité à l'action d'une température plus élevée.

Un témoin avec le mélange de 5 gr. de graines broyées dans 90 cc. d'eau distillée fut exposé d'abord pendant 15 minutes dans un bain-marie à la température d'ébullition; après le refroidissement, on a ajouté une quantité du glycérophosphate telle que la solution en contint 1 0/0; on a complété le volume à 100 cc. avec de l'eau stérile, traité le mélange pendant 48 heures à 25° dans un thermostat et dosé l'acide phosphorique de la manière déjà citée.

L'expérience avec *Sinapis alba* a donné :

Quantité de mg. P^2O^5 dégagée dans 100 cc. :

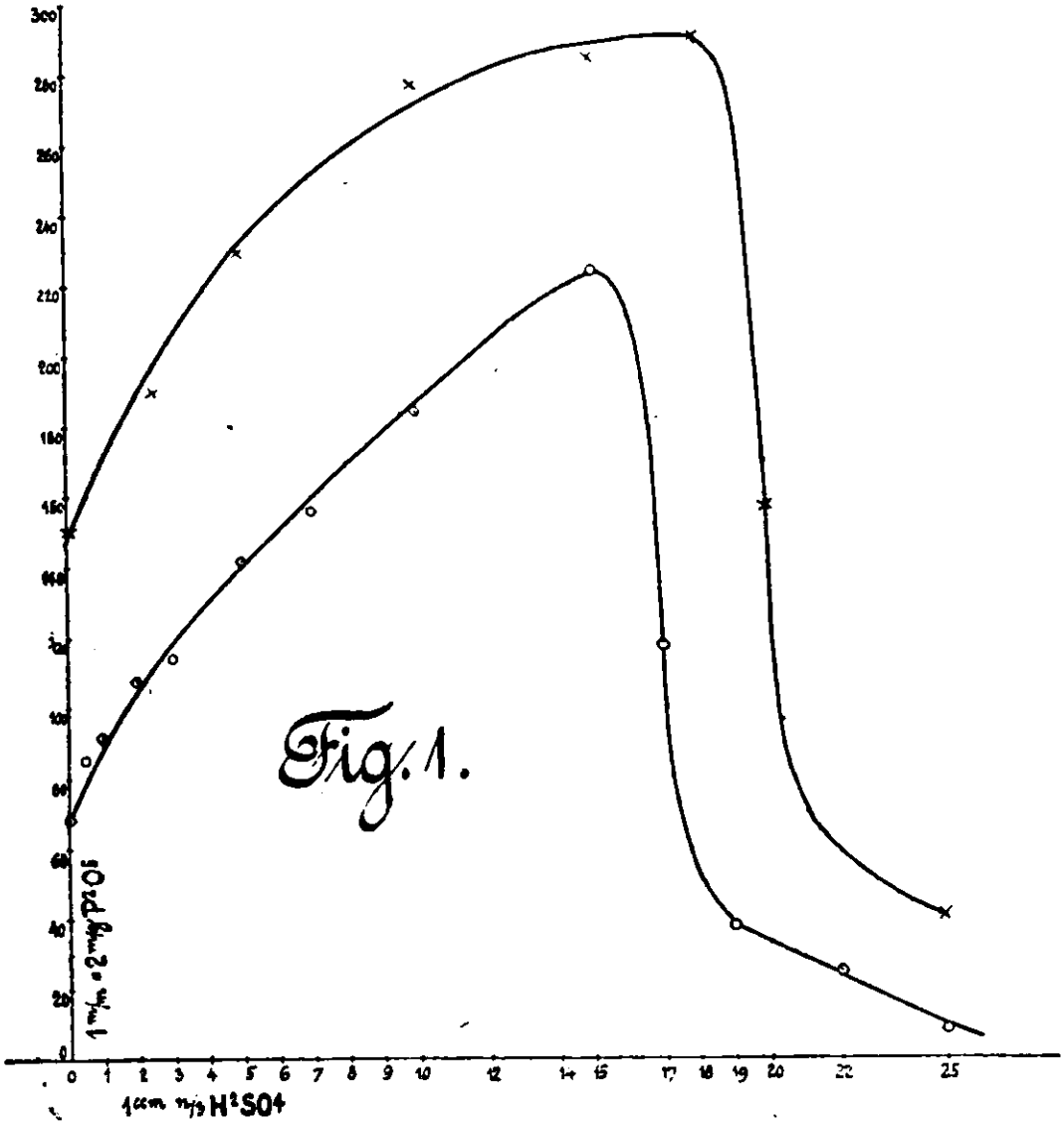
1) d'eau pure par action des diastases autolytique des graines.	29,97
2) de solution du glycérophosphate de sodium à 1 0/0 par action des diastases des graines	178,93
de solution du glycérophosphate à 1 0/0 par action de la glycérophosphatase des graines	147,56
3) de solution du glycérophosphate de sodium à 1 0/0 après la destruction du ferment des graines par influence de la température	10,76

En outre, des expériences dans lesquelles une portion du mélange en réaction servit à ensemencer, d'après la technique bactériologique ordinaire des plaques gélatinées, ont montré la stérilité pratique du mélange traité durant 48 heures à 25° C (sans ébullition), c'est-à-dire que l'action analytique de la glycérophosphatase dans les cas présents se rapporte seulement aux tissus des graines et non aux cellules microbiennes.

J'ai démontré dans ma note que je viens de citer (*l. c.* 3), que la glycérophosphatase est répandue surtout dans les tissus des graines non germées, qui sont riches en matières grasses et en matières protéiques, tandis que les graines à réserve hydrocarbonée causent un dédoublement moins remarquable.

Les différentes profondeurs du dédoublement causé par des graines diverses montrent qu'en présence des matières qui

produisent, par l'action des diastases autolytiques, une réaction acide du milieu, l'action de la glycérophosphatase est augmentée. L'influence de la réaction acide sur l'action de la glycérophosphatase est, comme je l'ai reconnu, considérable. Je me suis efforcé de rechercher la réaction la plus favorable à cet agent diastasique.



J'ai réalisé mes expériences en me servant comme ferment de 5 gr. de farine de graines de Zea Mays et de Glycine hispida pour 100 cc. de solution à 1,5 et à 1 0/0 de glycérophosphate de potassium. J'ai procédé en prenant toutes les précautions désirables de la manière que j'ai décrite.

On voit que la glycérophosphatase fonctionne le mieux en réaction acide; la réaction optimale correspond à peu près à une teneur de 0,06 N d'acide sulfurique.

Influence de la réaction du milieu sur l'activité de la glycérophosphatase des graines (fig. 1).

Nombre de cc. $n/3$ H^2SO^4 contenus dans 100 cc.	Nombre de mg. P^2O^5 libérés après 48 heures à 25° C.		Quantité de glycérophosphate décomposé pour 100.	
	Zea Mays. Sol. à 1.5 0/0.	Glycine hispida. Sol. à 1 0/0.	Zea Mays. Sol. à 1.5 0/0.	Glycine hispida. Sol. à 1 0/0.
cc 0,0	68.00	149.25	15.18	50.06
0,5 $n/3$ H^2SO^4	84.97	—	18.37	—
1,0 —	90.84	—	20.28	—
2,0 —	108.19	—	24.15	—
2,5 —	—	189.46	—	63.55
3,0 —	115.20	—	27.97	—
5,0 —	142.58	229.64	31.83	77.03
7,0 —	156.41	—	34.92	—
10,0 —	184.34	276.85	41.15	92.82
15,0 —	203.79	283.87	45.49	95.22
17,0 —	116.99	—	26.12	—
19,0 —	37 00	—	8.21	—
20,0 —	—	157.18	—	52.72
22,0 —	24.62	—	5.49	—
25,0 —	7.91	41.46	1.76	13.90

J'ai reconnu plus tard que la réaction décomposante n'est jamais complète, qu'elle parvient après un délai déterminé jusqu'à un

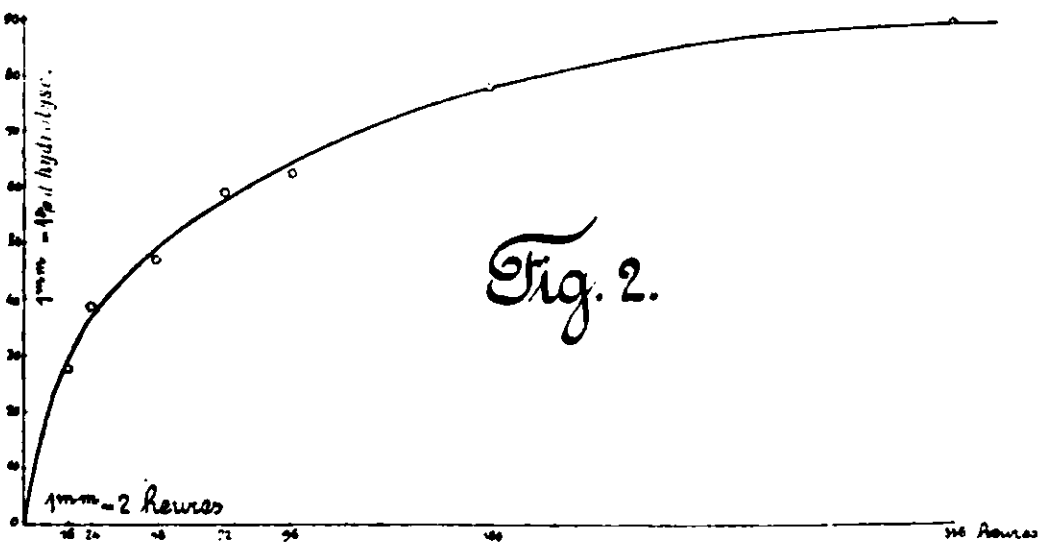


Fig. 2.

certain maximum (90 0/0). La vitesse de la réaction peut être représentée approximativement par une courbe ayant la même

forme que celle trouvée dans les réactions bimoléculaires. Si la concentration de la solution du glycérophosphate est désignée par a, x la quantité d'acide phosphorique libérée après une durée égale à t, ces grandeurs sont reliées entre elles par la relation suivante :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a - x}$$

Influence du temps (fig. 2).

t heures.	Mg. de P^2O^5 libéré.	x trouvé.	x calculé.	k.
16	98,94	0,273	0,269	0,0237
24	140,65	0,389	0,355	0,0266
48	169,36	0,469	0,524	0,0184
72	215,00	0,595	0,624	0,0204
96	224,85	0,622	0,688	0,0172
168	282,81	0,783	0,796	0,6269
336	325,65	0,904	0,885	0,0279

L'accord de x trouvé et calculé n'est pas excellent, mais, pour un système hétérogène comme dans le cas présent, on peut se contenter des résultats obtenus.

L'étude suivie des propriétés de cette nouvelle diastase m'a amené à des notions bien intéressantes dont je ferai part dans une note prochaine.

(Laboratoire de chimie agricole
de l'Ecole polytechnique tchèque, à Prague.)

N° 22. — Contribution à l'étude de la réduction des dérivés nitrés aromatiques par les chlorures stanneux et titaneux et à leur dosage volumétrique; par MM. Daniel FLORENTIN et Henri VANDENBERGHE.

(12.12.1919)

I. — Considérations générales.

Nous étant proposé, en 1913-1914, de déterminer avec exactitude la quantité de carbures benzéniques que peut renfermer une essence de pétrole, nous fûmes amenés à étudier le dosage volumétrique de leurs dérivés nitrés, à l'aide du chlorure stanneux.

Une étude systématique de cette réduction nous montra, qu'en réalité, la réduction était beaucoup plus complexe qu'on ne le suppose généralement et qu'il est de nombreux cas où la réaction ainsi formulée :

$$(1) \qquad R.NO^2 + 3SnCl^2 + 6HCl = R.NH^2 + 3SnCl^4 + 2H^2O$$

n'est pas quantitative.

En particulier le travail classique de Limpricht (1) contient plusieurs causes d'erreurs qui enlèvent toute précision à la méthode indiquée par cet auteur.

D'après celui-ci, la réaction terminée, l'excès de chlorure stanneux est titré par l'iode, en présence de carbonate de soude et de sel de Seignette (tartrate double de potasse et de soude). Or, en opérant ainsi, nous avons constaté qu'on n'obtenait pas de virage net et qu'on dépassait très nettement le point véritable; l'emploi de bicarbonate de soude, au lieu de carbonate, ne diminue que très peu cette cause d'erreur.

Cette imprécision est due à ce que l'iode, en présence des carbonates et des bicarbonates, fournit de l'hypoiodite qui oxyde plus ou moins l'amine formée, d'où une erreur systématique qui atteint 1 0/0 au minimum dans le cas do la nitro-benzine et s'accroit notablement dans le cas des dérivés polynitrés.

L'excès de chlorure stanneux peut être titré indirectement en ajoutant un excès de chlorure ferrique et en titrant le chlorure ferreux obtenu par le permanganate; mais, ici encore, le permanganate oxyde plus ou moins l'amine et aucun virage net n'est observé.

Cette cause d'erreur disparait si l'on effectue le titrage de $SnCl^2$ par l'iode en milieu rigoureusement neutre ; à cet effet il suffit d'opérer en présence de carbonate de chaux. Si en outre on remplace le sel de Seignette par le citrate biammonique, dissolvant très énergique des oxydes d'étain, le dosage est beaucoup plus rapide.

Cependant cette dernière méthode n'est rigoureusement exacte que dans le cas des dérivés mononitrés et, il est préférable, s'il s'agit de dérivés polynitrés, d'opérer le titrage de $SnCl^2$ en milieu acide, car l'iode, même en milieu neutre, oxyde les polyamines; en milieu acide cette oxydation est pratiquement négligeable, mais les résultats obtenus sont systématiquement un peu faibles (1 0/0 à 1,5 0/0).

(1) *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 35.

Cependant malgré toutes ces précautions les résultats obtenus avec des carbures nitrés purs sont, pour certains d'entre eux, peu fidèles, ainsi qu'en témoignent les résultats ci-dessous.

Nature du dérivé nitré.	Poids pesé (en mg.).	Poids trouvé.	Rendement pour 100.	Observations.
Nitrobenzine	204,5	203,0	99.3	En milieu neutre.
—	227,5	226,7	99.7	—
o-Nitrotoluène	206,3	189,5	91.9	—
—	203,0	187,0	92.1	—
—	238,5	220,5	92.4	—
—	201,0	186,0	92.5	—
—	215,0	194,2	90.3	En milieu acide.
o-Nitro-*p*-chlorotoluène .	151,0	147,0	97.3	En milieu neutre.
— — .	179,0	173,6	97.0	En milieu acide.
p-Nitrotoluène.....	220,0	213,5	97.1	En milieu neutre.
—	246,5	237,5	96.3	—
—	242,5	233,0	96.1	—
—	236,5	230,0	97.2	—
—	238,0	228,5	96.0	—
m-Nitrotoluène	215,5	208,3	96.6	—
—	215,5	209,0	96.9	—
—	218,5	212,3	97.1	—
—	210,5	204,3	97.0	—
—	204,0	198,0	97.0	—
Dinitrotoluène-1.2.4....	158,0	156,5	99.0	En milieu acide.
— —	171,5	170,0	99.1	—
Dinitrotoluène-1.2.6....	155,0	153,0	98.7	—
— —	151,0	150,0	99.3	—
— —	158,0	156,5	99.0	—
Dinitrobenzène-1.3.....	163,5	161,7	98.9	—
—	150,0	148,4	99.0	—
Trinitrobenzène-1.3.5 ..	131,5	129,5	98.5	—
— — ..	119,0	117,5	98.8	—
Acide picrique	114,5	112,5	98.2	—
—	126,5	124,7	98.6	—
Trinitrotoluène-1.2.4.6..	123,5	124,5	100.8	—

L'examen des chiffres consignés dans le tableau précédent montre que :

1° Aux erreurs d'expérience près, le dosage de la nitrobenzine, du di et du trinitrotoluène, du di et du trinitrobenzène et de l'acide picrique, est rigoureux.

2° Par contre les mononitrotoluènes, et tout particulièrement le dérivé ortho, ne consomment pas la quantité du chlorure stanneux prévue par la théorie.

C'est en vain que nous avons essayé de faire varier les conditions de milieu, en modifiant l'acidité de la liqueur, la proportion de chlorure stanneux, etc.; les résultats sont restés sensiblement constants.

Dans une publication récente J. G. F. Druce (1) a indiqué qu'en opérant en milieu alcoolique il obtenait des résultats très satisfaisants, même dans le cas de l'*o*-nitrotoluène.

NO^2 trouvé 0/0 : 34.02 et 33.94. Théorie : 34.37 0/0.

Nos propres essais sont par contre très peu satisfaisants ainsi qu'en témoignent les résultats ci-dessous :

a) Poids d'*o*-nitrotoluène employé..... $198^{mg},5$
Durée de chauffage : 2 h. Trouvé : 189,2

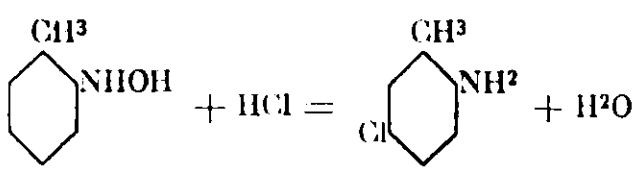
b) Poids employé..... $170^{mg},5$
Durée de chauffage : 2 h. 1/2 Trouvé : 160,7

L'insuffisance des résultats s'explique d'ailleurs par le mécanisme même de la réduction des nitrotoluènes par le chlorure stanneux, et, par conséquent, on ne peut espérer, en modifiant la méthode de titration du chlorure stanneux (emploi de $HgCl^2$, ou d'un sel cuivrique (2)), obtenir des résultats plus satisfaisants.

Kock (3) puis Gabriel et Stelzner (4) ont en effet montré que l'*o*-nitrotoluène, réduit par le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique, se transformait partiellement en hydroxylamine, suivant l'équation :

$$\underset{(2)}{NO^2}.\underset{(1)}{C^6H^4}.CH^3 + 2SnCl^2 + 4HCl = OHNH.C^6H^4.CH^3 + 2SnCl^4 + H^2O$$

L'hydroxylamine ainsi produite se transpose d'ailleurs pour donner une amine chlorée en para (5) :



(1) *Chem. News.*, 1919, t. **118**, p. 133.
(2) Voir A. J. Berry et C. K. Colweel, *Chem. News.*, 1915, t. **112**, p. 1.
(3) *D. ch. G.*, t. **20**, p. 1567.
(4) *D. ch. G.*, t. **29**, p. 306.
(5) Bamberger, *D. ch. G.*, t. **28**, p. 251.

En faisant le bilan de ces 2 réactions on constate que deux molécules de chlorure stanneux, et non trois, sont suffisantes pour transformer le groupe NO^2 en NH^2, d'où résulte l'erreur systématique signalée plus haut, erreur qui est d'autant plus considérable qu'il y a plus d'amine chlorée formée.

Pinnow (1) prétend réduire la formation de ces amines chlorées dans la réduction des dérivés nitrés par l'étain et l'acide chlorhydrique en ajoutant du graphite qui empêcherait la surtension de l'étain ; dans nos réductions par le chlorure stanneux nous n'avons rien observé de semblable et les rendements sont restés sensiblement les mêmes.

Cette réduction anormale n'est d'ailleurs notable, ainsi que le montrent les chiffres de notre tableau, que dans le cas de l'orthonitrotoluène, car avec les méta et para nitrotoluènes la quantité de $SnCl^2$ oxydée est en effet voisine de 97 0/0 de la théorie.

Quoi qu'il en soit, l'évaluation du toluène, après sa transformation en dérivés nitrés (ortho et para) et dosage de ceux-ci, était impossible.

La sulfonation préalable des nitrotoluènes ne nous a pas fourni, contrairement à ce qu'on pouvait supposer, de rendements plus satisfaisants.

Nous avons donc songé à utiliser un autre réducteur que le chlorure stanneux et nous nous sommes adressés au chlorure titaneux : $TiCl^3$, qui se prépare très facilement en partant de $TiCl^4$ et dont l'emploi, indiqué par Knecht et Hibbert (2), mériterait de se répandre dans les laboratoires. L'excès de $TiCl^3$ se détermine aisément à l'aide d'un sel ferrique en présence de sulfocyanure comme indicateur.

La réaction peut se formuler ainsi :

$$R.NO^2 + 6TiCl^3 + 6HCl = R.NH^2 + 6TiCl^4 + 2H^2O$$

Voici les résultats obtenus par cette méthode :

(1) Z. Blatt, 1901, t. 1, p. 1366. Voir aussi au sujet de la formation des amines chlorées :

Störmer et Franke, *D. ch. G.*, t. 31, p. 752.

Thorpe et Hurst, *Pharm. Journ.*, 1915, p. 663.

(2) Voir E. Knecht et E. Hibbert, *D. ch. G.*, 1903, p. 166, 1549; 1904, p. 3475 ; 1905, p. 3318 ; 1907, p. 3819 et *New reduction methods in volumetric Analysis*. Longmans, Green, London, 1910.

Nature du dérivé nitré.	Poids posé.	Poids trouvé.	Rendement pour 100.
Nitrobenzine	167,0	167,5	100.3
—	160,0	160,7	100.4
o-Nitrotoluène	168,3	164,8	97.8
—	188,5	183,7	97.4
—	160,5	156,0	97.1
—	180,0	175,1	97.2
p-Nitrotoluène	197,2	198,8	100.8
—	177,8	178,4	100.3
m-Nitrotoluène	165,5	162,8	98.3
—	170,5	169,0	99.1

De l'examen de ces chiffres il résulte que les méta et para-nitrotoluènes sont réduits à peu près quantitativement d'après la théorie; seul l'*o*-nitrotoluène donne encore une légère erreur.

En résumé : 1° Contrairement à certaines indications de la littérature chimique la réduction des nitrotoluènes par le chlorure stanneux donne, outre les toluidines pures, des *p*-chlorotoluidines par suite de la transposition d'hydroxylamines qui se forment intermédiairement. Ce dernier mode de réduction ne nécessitant que 2 mol. de $SnCl^2$, au lieu de 3 que demande la réaction normale, le dosage volumétrique direct des nitrotoluènes par $SnCl^2$ n'est jamais correct et il est particulièrement erroné dans le cas de l'*o*-nitrotoluène.

2° La réduction des autres dérivés nitrés du benzène est, avec notre mode opératoire, quantitative et a lieu suivant l'équation classique :

$$C^6H^5.NO^2 + 3SnCl^2 + 6HCl = C^6H^5.NH^2 + 3SnCl^4 + 2H^2O$$

Ces dérivés se prêtent donc à un dosage rigoureux.

3° Sauf pour l'*o*-nitrotoluène le chlorure titaneux réduit quantitativement suivant l'équation :

$$C^6H^5.NO^2 + 6TiCl^3 + 6HCl = C^6H^5.NH^2 + 6TiCl^4 + 2H^2O$$

les dérivés nitrés du benzène. Dans le cas de l'*o*-nitrotoluène l'erreur ne dépasse d'ailleurs pas 3 0/0.

II. — TECHNIQUE DES DOSAGES.

1re *Méthode au chlorure stanneux. Solutions utilisées.* — 1° Solution de $SnCl^2$ obtenue en dissolvant 75 gr. d'étain dans

300 cc. d'acide chlorhydrique pur à 22° B. Ajouter à la fin de l'opération 50 cc. d'acide chlorhydrique et étendre à 500 cc. Son titre est déterminé chaque jour à l'aide de la solution d'Iode.

2° Solution de citrate biammonique contenant 50 gr. de ce sel pour 100 cc. d'eau.

3° Solution titrée d'iode N/5.

$$1 \text{ cc. de solution } N/5 = 0^{mg},416 \text{ N}$$

$$\text{ou} \quad 1^{mg},534 \text{ } NO^2$$

Mode opératoire. — Cette méthode est peu intéressante dans le cas des dérivés *mononitrés*, à moins que l'on n'ait que du nitrobenzène pur.

Pour effectuer le titrage on peut :

a) Soit effectuer directement la réduction dans un petit tube à essais. Opérer sur 0,200 gr. de dérivé et 10 cc. de la solution stanneuse ; remplir le tube de CO^2, puis le fermer à la lampe. Ce tube est chauffé 2 heures environ dans un bain d'eau bouillante, et agité périodiquement. Après refroidissement, on ouvre le tube et son contenu est étendu à 100 cc. à l'aide d'eau distillée bouillie ; à une portion aliquote (25 cc.) on ajoute 5 à 10 cc. de solution citrique, puis du carbonate de chaux pur en excès, enfin on titre à l'aide de la solution d'iode N/5 en présence d'une trace d'amidon soluble.

b) Soit, si l'on veut opérer en récipient ouvert, sulfoner au préalable le dérivé nitré. A cet effet celui-ci (0.200 gr.) est traité, dans une petite fiole conique bouchant à l'émeri, par 10 fois environ son poids d'acide sulfurique à 10-20 0/0 de SO^3; on maintient cette fiole 4 heures à l'étuve à 60-70°, puis on laisse refroidir et on étend avec précaution par quelques centimètres cubes d'eau. On ajoute alors 10 cc. de solution stanneuse, on adapte à la fiole un bouchon laissant passer un tube d'amenée de CO^2 et un tube de dégagement, puis on fait passer un lent courant de CO^2 et on porte à l'ébullition. Après 10-15 minutes la réduction est terminée, on laisse refroidir, on ajoute 20 cc. de solution de citrate, puis étend à 100 cc. et on titre une portion aliquote comme il a été dit en *a*).

c) On peut également opérer dans une fiole ouverte en ajoutant 5 cc. d'essence de pétrole distillée, qui évite des pertes par entraînement; le récipient est muni d'un réfrigérant ascendant et on opère la réduction dans un courant de CO^2. On étend à 100 cc. sans se préoccuper de la couche d'essence qui surnage et on titre par l'iode en présence de citrate et d'amidon comme en *a*).

L'emploi de l'alcool est à rejeter car, contrairement à certaines indications de la littérature, on obtient toujours alors des résultats

trop faibles même si on opère avec soin et en évitant toute oxydation du chlorure stanneux.

Dans le cas des *dérivés polynitrés*, lesquels ne sont pas volatils, on peut opérer en récipient ouvert comme il est indiqué en *b*), mais le titrage du chlorure stanneux restant doit se faire en milieu acide, sans adjonction de citrate et de carbonate de chaux, et en présence d'une assez grande quantité d'eau bouillie. De ce fait les résultats sont toujours un peu faibles (1 à 2 0/0 du chiffre théorique).

Ce procédé convient cependant parfaitement pour déterminer rapidement, et avec une approximation le plus souvent suffisante, la teneur en azote (NO^2) d'un composé nitré.

2° *Méthode au chlorure titaneux. Solutions utilisées.* — 1° Solution concentrée de $TiCl^3$ obtenue en réduisant 50 cc. de $TiCl^4$ distillé, étendu de 50 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 150 cc. d'eau, par 40 gr. de zinc pulvérulent. La liqueur est séparée de l'excès de zinc non attaqué et additionnée de 100 cc. d'acide chlorhydrique.

2° Solution d'alun ferrique ou de sulfate ferrique de titre connu. Pour déterminer ce dernier il suffit de réduire 20 cc. de la solution ferrique par le Zn et l'acide sulfurique et de titrer le sel ferreux à l'aide de MnO^4K N/10.

On peut également préparer extemporanément la solution ferrique nécessaire en pesant un poids connu de sel de Mohr et en l'oxydant par MnO^4K :

$$1 \text{ cc. } MnO^4K \text{ N/10} = 1 \text{ cc. } (SO^4)^3Fe^2 \text{ N/10} = 0^{mg},233 \text{ N}$$
$$\text{ou} \quad 0^{mg},767 \ NO^2$$

Mode opératoire. — Dans le cas des *dérivés mononitrés* cette méthode doit être préférée à la méthode précédente.

On peut utiliser l'un des 3 modes opératoires déjà indiqué pour le chlorure stanneux :

a) Opérer sur le dérivé tel quel en tube fermé ;

b) Sulfoner au préalable le dérivé, puis opérer la réduction dans une fiole ouverte au sein d'un courant de CO^2 ;

c) Opérer sur le dérivé nitré tel quel en présence d'essence, dans un récipient surmonté d'un réfrigérant et dans un courant de CO^2.

En pratique on opère sur 200 mmgr. de dérivé nitré et avec 10 cc. de solution titaneuse.

La réduction terminée (2 heures en tube fermé ou en présence d'essence, 15 minutes si le dérivé a été sulfoné) et après refroidis-

sement, la liqueur est amenée à l'aide d'eau bouillie à un volume connu, par exemple 100 cc. Après avoir agité énergiquement pour mettre en suspension TiO^2 qui s'est formée on verse la solution étendue à l'aide d'une burette graduée dans une quantité connue de sulfate ferrique ou d'alun ferrique, en utilisant le sulfocyanure comme indicateur.

Il importe de verser la solution titaneuse dans le sel ferrique et non de faire l'inverse, car dans ce dernier cas les résultats sont toujours entachés d'une erreur par défaut, qui serait peut-être due à l'adsorption du sel ferrique par l'oxyde de titane formé.

D'autre part, la solution concentrée de chlorure titaneux est également diluée au 1/10 et titrée de la même façon à l'aide de la solution ferrique.

Le chlorure titaneux en solution acide, bien que constituant un réducteur énergique, ne s'oxyde pas plus aisément à l'air que le chlorure stanneux et on peut en particulier le titrer rapidement par la méthode indiquée sans erreur appréciable.

Les *dérivés polynitrés* sont aisément titrés en opérant dans une fiole en présence d'un courant de CO^2. Le mode opératoire est le même que dans le cas des dérivés mononitrés.

Cette méthode constitue un procédé de détermination rapide et suffisamment exact de la teneur en azote des dérivés nitrés.

(Travail exécuté au Laboratoire Municipal. Section des Explosifs.)

N° 23. — Sur les résinates métalliques fondus; par MM. Paul NICOLARDOT et Charles COFFIGNIER.

(26.12.1919).

On sait que les résinates métalliques fondus, employés comme durcissants et comme siccativants dans l'industrie des vernis, se préparent en chauffant la colophane et en y introduisant, peu à peu, divers oxydes métalliques.

Peu de renseignements ont été fournis sur ces préparations et, en général, ils ne concordent pas.

Ces résinates résultent de la substitution d'un métal à l'hydrogène du groupe CO^2H existant dans la colophane.

Mais il est impossible d'arriver à une saturation complète, c'est pourquoi on indique toujours une quantité d'oxyde métallique bien inférieure à la quantité théoriquement nécessaire.

Nous avons entrepris une série d'essais pour fixer les températures de réaction et les proportions respectives de colophane et

d'oxydes. Nous avons déterminé également l'acidité apparente (1) des résinates obtenus et leur solubilité dans divers dissolvants.

Nous avons opéré sur une colophane ayant les caractéristiques suivantes :

Indice d'acide	171.1
Indice de Köttstorfer	173.9

Pour chaque essai nous avons employé 100 gr. de colophane et l'opération a été faite dans une capsule en argent. La perte en résine a été déterminée exactement pour chaque opération en pesant le résinate obtenu. La différence entre ce poids et celui de la somme, colophane + oxyde, correspond à la perte en résine.

Résinate de plomb.

N° 1. — On ajoute peu à peu 20 gr. de litharge, en commençant l'addition à 220° et en la terminant à 240°. On utilise ainsi toute la litharge et on obtient un résinate se présentant sous l'aspect d'une masse transparente.

Rendement	100 gr.
Perte en résine	20 0/0
Indice d'acide apparent	65.5
Insoluble dans l'essence de térébenthine	1.80 0/0

N° 2. — Litharge 29 gr. On commence à ajouter la litharge à 190° et on termine à 240°, ce qui permet de diminuer la durée de l'opération. Il reste une faible quantité de litharge. Masse transparente.

Rendement	119gr,5
Perte en résine	9.5 0/0
Indice d'acidité apparent	37
Insoluble dans l'essence de térébenthine	2.40 0/0

N° 3. — Litharge 31 gr. L'addition de litharge est commencée à 180° (au-dessous de cette température il n'y a pas de réaction) et terminée à 240°. Il reste un peu de litharge ; la masse est légèrement opaque.

Rendement	119gr,5
Perte en résine	11.5 0/0
Indice d'acidité apparent	34.2
Insoluble dans l'essence de térébenthine	5.50 0/0

(1) L'acidité apparente correspond, d'une part, à la colophane restée libre, non saliflée et, d'autre part, à la réaction de la solution de potasse alcoolique titrée sur la portion du résinate soluble dans l'alcool.

L'insoluble est constitué par de la litharge et un peu de résinate ne se dissolvant pas.

N° 4. — Litharge 34 gr. Mêmes conditions que précédemment. il reste de la litharge; la masse est opaque.

Rendement	121gr,5
Perte en résine	12.5 0/0
Indice d'acidité apparent	28.9
Insoluble dans l'essence de térébenthine...	6.70 0/0

L'insoluble renferme de la litharge et une partie de résinate ne se dissolvant pas.

Résinate de calcium.

N° 1. — Chaux vive 6 gr. L'attaque ne commence lentement qu'à 250°. On termine à 270°. Il reste une notable proportion de chaux. Masse jaune clair, transparente, avec excès de chaux.

Rendement	80gr,5
Perte en résine	25.5 0/0
Indice d'acidité apparent	47.4
Insoluble dans l'essence de térébenthine...	8.80 0/0

L'insoluble est un mélange de chaux et de résinate ne se dissolvant pas.

N° 2. — Chaux vive 6 gr. préalablement éteinte, soit 7gr,93 de $Ca(OH)^2$. Mêmes conditions que précédemment. Masse parfaitement transparente, avec un peu de chaux en excès.

Rendement	92gr,5
Perte en résine	13.5 0/0
Indice d'acidité apparent	60.8
Insoluble dans l'essence de térébenthine...	4.30 0/0

L'insoluble est composé d'environ 2.9 0/0 de chaux et de 1.4 0/0 de résinate ne se dissolvant pas.

N° 3. — Chaux vive 7gr,5 préalablement éteinte, soit 12gr,32 de $Ca(OH)^2$. Masse transparente, avec excès de chaux.

Rendement	96 gr.
Perte en résine	11.5 0/0
Indice d'acidité apparent	29.3
Insoluble dans l'essence de térébenthine...	6.40 0/0

Se répartissant ainsi : 4.20 de chaux et 2.20 de résinate ne se dissolvant pas.

L'indice d'acidité apparent du résinate n° 2 est une anomalie; nous avons recommencé la détermination plusieurs fois et nous avons toujours trouvé des nombres analogues. Mais l'écart est moins grand en réalité, en raison de la grande perte en résine dans l'opération n° 1. Ramenées à 100 de résine, les acidités apparentes sont en effet pour le n° 1, 63.6 et pour le n° 2, 70.3.

Résinate de manganèse.

N° 1. — Bioxyde de manganèse 6 gr. L'attaque commence à 250°; on termine à 270°. Masse jaune rougeâtre par transparence, avec un excès de bioxyde de manganèse.

Rendement	90gr,5
Perte en résine	15.5 0/0
Indice d'acidité apparent	143
Insoluble dans l'essence de térébenthine...	4.90 0/0

N° 2. — Bioxyde de manganèse 7 gr,5. Mêmes conditions que ci-dessus. Masse rouge, plus foncée que la précédente, avec un excès de bioxyde de manganèse.

Rendement	91gr,5
Perte en résine	16 9/0
Indice d'acidité apparent	123.4
Insoluble dans l'essence de térébenthine...	6.30 0/0

N° 3. — Bioxyde de manganèse 8gr,5. L'addition de bioxyde se fait entre 250 et 270°. Sur la fin de l'opération, la température étant tombée à 250°, il se fait une prise en masse. Il faut remonter à 290° pour liquéfier. Pendant la coulée, il se fait une nouvelle prise en masse.

Rendement	77 gr.
Perte en résine	31.5 0/0
Indice d'acidité apparent	101
Insoluble dans l'essence de térebenthine...	7.10 0/0

En remplaçant le bioxyde de manganèse par l'hydrate d'oxyde, la réaction se conduit beaucoup plus facilement et avec moins de perte en résine.

Résinate de cobalt.

N° 1. — Oxyde noir de cobalt 4gr,5. Attaque commencée à 250°.

terminée à 270°. Masse très colorée, paraissant noire en masse épaisse, rouge par transparence.

Rendement	87 gr.
Perte en résine	17.5 0/0
Indice d'acidité apparent	140.3
Insoluble dans l'essence de térébenthine	22.9 0/0

N° 2. — Oxyde noir de cobalt 5gr,5. Températures 250 à 280°. La masse coule bien fluide, mais il y a une prise en masse par refroidissement. Il reste de l'oxyde.

Rendement	87 gr.
Perte en résine	18.5 0/0
Indice d'acidité apparent	119.6
Insoluble dans l'essence de térébenthine	19.80 0/0

N° 3. — Oxyde noir de cobalt 6gr,5. Températures 250 à 270°. Prise en masse par refroidissement. Excès d'oxyde.

Rendement	94gr,5
Perte en résine	12 0/0
Indice d'acidité apparent	118.5
Insoluble dans l'essence de térébenthine	31.5 0/0

N° 4. — Oxyde noir de cobalt 5 gr; chaux éteinte 1gr,5. L'oxyde de cobalt est introduit entre 290 et 310°; la chaux à 260°.

La masse obtenue est très foncée et très brillante; tout parait dissout.

Rendement	84 gr.
Perte en résine	26 0/0
Indice d'acidité apparent	89.7
Insoluble dans l'essence de térébenthine	9.83 0/0

Résinate double de plomb et de manganèse.

Litharge	10 gr. à 200°
Hydrate d'oxyde de manganèse	4 gr. à 220-225°

Masse très brillante, avec très peu d'insoluble.

Rendement	103 gr.
Perte en résine	11 0/0
Indice d'acidité apparent	92.5
Insoluble dans l'essence de térébenthine	4.70 0/0

Résinate triple de plomb, de manganèse et de calcium.

Litharge	9 gr. à 200°
Hydrate d'oxyde de manganèse	2gr,5 à 220-250°
Chaux éteinte	2gr,5 à 250-260°

Masse claire et brillante, avec peu d'insoluble.

Rendement	97 gr.
Perte en résine	17 0/0
Indice d'acidité apparent	89.7
Insoluble dans l'essence de térébenthine	1.40 0/0

Solubilité des résinates.

Nous avons indiqué pour chaque résinate, la solubilité dans l'essence de térébenthine. Nous avons déterminé également ces solubilités dans quelques autres dissolvants; voici les proportions d'insolubles 0/0 :

	Alcool à 95°.	Chloroforme.	Benzène.	Acétone.
Résinate de plomb	95 0/0	soluble	soluble	95 0/0
Résinate de manganèse	64	14 0/0	50 0/0	71
Résinate de cobalt	62	6	9	68
Résinate de plomb et de manganèse	85	soluble	soluble	72
Résinate de plomb, de manganèse et de calcium	88	—	—	86

La détermination de l'acidité étant effectuée sur la solution alcoolique, l'acidité réelle du résinate ne pourrait être obtenue que si le résinate était entièrement soluble dans l'alcool. Les chiffres indiqués ci-dessus expliquent les écarts que l'on constate dans les acidités apparentes.

Coloration des solutions.

(1 gr. de résinate dans 20 cc. de dissolvant.)

a) *Dans l'essence de térébenthine.*

Résinate de plomb	Orangé.
— de manganèse	Rouge orangé.
— de calcium	Orangé jaune.
— de cobalt	Solut^on très foncée; en couche mince, jaune verdâtre.
— de plomb et de manganèse	Rouge orangé.
— de plomb, de manganèse et de calcium	Rouge orangé plus clair que la précédente.

b) *Dans l'alcool à 95°.*

Résinate de plomb	Incolore.
— de manganèse	Jaune clair.
— de cobalt	Violet clair.
— de plomb et de manganèse	Jaune pâle.
— de plomb, de manganèse et de calcium	Jaune paille.

c) *Dans le chloroforme.*

Résinate de plomb	Jaune paille.
— de manganèse	Orangé.
— de cobalt	Jaune vert foncé.
— de plomb et de manganèse	Orangé.
— de plomb, de manganèse et de calcium	Jaune orangé clair.

d) *Dans le benzène.*

Résinate de plomb	Jaune paille.
— de manganèse	Orangé.
— de cobalt	Jaune vert foncé.
— de plomb et de manganèse	Orangé.
— do plomb, de manganèse et do calcium	Jaune orangé.

e) *Dans l'acétone.*

Résinate do plomb	Incolore.
— de manganèse	Jaune clair.
— de cobalt	Gris (trouble).
— de plomb et de manganèse	Jaune paille.
— de plomb, de manganèse et de calcium	Blanc jaunâtre.

La préparation des différents résinates fondus conduit donc à des pertes importantes en résine, d'autant plus élevées, naturellement, que l'introduction de l'oxyde doit se faire à plus haute température. Quand on emploie la plus grande quantité possible d'oxyde, on arrive à des résinates moins acides, mais aussi un peu moins solubles dans l'essence de térébenthine. Enfin, l'introduction d'une petite quantité de chaux facilite beaucoup l'adjonction d'autres oxydes et conduit à des siccatifs plus solubles. L'essence de térébenthine est leur meilleur dissolvant ; viennent ensuite le chloroforme et le benzène.

Il convient donc, en fabrication, de déterminer les pourcentages et les températures d'après l'usage en vue du produit final.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Recherches sur le principe de Pasteur; F. M. JAEGER (*R. tr. ch. P. B.*, t. **38**, p. 171-314; 5.1919). — L'étude de l'activité optique et des propriétés cristallographiques des sels complexes de Fe, Cr, Co, Rh et Ir, possédant des atomes métalliques partiellement asymétriques et ayant une configuration stéréochimique dissymétrique à trois substituants chimiques égaux, montre que : 1° le principe de Pasteur sur la relation entre la dissymétrie moléculaire des combinaisons chimiques et leur activité optique en solution, est valable pour ces composés en ce qui concerne la possibilité de la séparation des racémates de ce genre en antipodes optiquement actifs à pouvoir rotatoire opposé en solution; 2° il est probable que cette activité optique en solution est, au moins en principe, toujours accompagnée par la manifestation d'un énantiomorphisme des formes cristallines, quoique dans les conditions qui prévalent, l'apparition des formes hémiédriques est souvent empêchée, et l'existence d'une telle hémiédrie non superposable n'est pas même démontrable à l'aide des méthodes physiques dont on dispose actuellement; 3° les pouvoirs rotatoires des molécules dissymétriques ne sont pas influencés d'une manière considérable par le contraste chimique des substituants arrangés autour de l'atome polyvalent central, mais ils dépendent principalement de la disposition dissymétrique elle-même de ces substituants dans l'espace; 4° la manifestation des formes hémiédriques non superposables est beaucoup favorisée par un tel contraste chimique entre les substituants placés dissymétriquement autour de l'atome polyvalent central; elle est empêchée, souvent au point de n'être plus démontrable, si ce contraste chimique n'existe pas dans les molécules douées de pouvoir rotatoire. — Les substances étudiées sont les suivantes : *Chlorure de chromitriéthylène-diamine racémique* $Cr(En)^3Cl^3 + 3H^2O$, obtenu en chauffant le chlorure de chromitripyridyle avec un excès d'éthylènediamine, tables ou prismes hexagonaux, isomorphe avec la combinaison correspondante de Co et de Rh. *Bromure de cobaltitriéthylène-diamine racémique* $Co(En)^3Br^3 + 3H^2O$, obtenu en chauffant le chlorure praséo de cobaltidichlorodiéthylènediamine

avec l'éthylènediamine, ou le chlorure purpuréo de cobaltichloropentamine avec trois mol. d'éthylènediamine, tables hexagonales isomorphes du chlorure. Ces sels ont été séparés en leurs composants actifs par la crist. fractionnée des chloro- et bromo-*d*-tartrates corresp. obtenus par l'action du *d*-tartrate d'Ag; l'isomère *d* se dépose le premier; le *chloro-d-tartrate de d-cobaltitriéthylènediamine* $Co(En)^3(Cl)(C^4O^6H^4) + 5H^2O$, crist. en prismes tricliniques, $a : b : c = 0,6211 : 1 : 0,6521$; le *bromo-d-tartrate* corresp., prismes tricliniques, traité par HBr donne le *bromure de d-cobaltitriéthylènediamine* $Co(En)^3Br^3 + 2H^2O$, prismes, $a : c = 1 : 0,8399$ ne présentant pas de symétrie hémiédrique non superposable, dextrogyre d : 25 à 30° pour la lumière rouge, sous une épaisseur de 1 mm.; le *bromure de l-cobaltitriéthylènediamine* crist. en rhombodododécaèdres réguliers, ne présentant pas non plus de symétrie hémiédrique non superposable, la rotation mol. de ces bromures *d* et *l* en solution aq. est de ± 1653° pour $\lambda = 6750$. *Chlorure de rhodium-triéthylènediamine racémique* $Rh(En)^3Cl^3 + 3H^2O$, prismes, $a : c = 1 : 0,673$; *chloro-d-tartrate de l-rhodium-triéthylènediamine*, $Rh(En)^3(Cl)(C^4O^6H^4) + 4H^2O$, prismes monocliniques, $a : b : c = 0,9158 : 1 : 0,6965$, c'est ici l'isomère *l* qui est le moins soluble; le fait que l'on peut séparer des sels cobaltiques et rhodiques de pouvoir rotatoire opposé des chloro-*d*-tartrates les moins solubles avait conduit Werner (*Bull.* (4), t. 12, p. 21, 1912) à penser que la substitution de l'atome du Co par celui du Rh renverse le sens du pouvoir rotatoire par la seule influence de l'atome central, mais les deux chloro-*d*-tartrates ne sont pas isomorphes, ils possèdent un nombre différent de mol. d'eau de crist., le sens contraire de la rotation chez les sels de Co et de Rb doit plutôt tenir à ce que les configurations stéréochimiques des deux sels sont en réalité opposées l'une à l'autre; les *bromures de rhodium-triéthylènediamines actifs* $Rh(En)^3Br^3 + 2H^2O$, forment des crist. hexagonaux, $a : c = 1 : 0,833$, rotation mol. = —2440° pour $\lambda = 6780$. *Iodure de chromitriéthylènediamine racémique* $Cr(En)^3I^3 + H^2O$, crist. rhombiques, $a : b : c = 0,8632 : 1 : 0,8652$; la rotation mol. des sels actifs corresp. est de ± 1820 pour $\lambda = 6660$. *Iodure de cobaltitriéthylènediamine racémique* $Co(En)^3I^3 + H^2O$, octaèdres rhombiques, $a : b : c = 0,8700 : 1 : 1,7399$; la rotation mol. des isomères *d* et *l* est de ± 2114 pour $\lambda = 6600$. *Iodure de rhodium-triéthylènediamine racémique* $Rh(En)^3I^3 + H^2O$, crist. rhombiques isomorphes du sel de Co corresp., $a : b : c = 0,8541 : 1 : 0,8632$; rotation mol. des composants actifs = ± 2183 pour $\lambda = 6660$. *Nitrate de cobaltitriéthylènediamine racémique* $Co(En)^3(NO^3)^3$, crist. rhom-

biques, $a : b : c = 0,8079 : 1 : 1,1279$; rotation mol. des composants actifs $= \pm 1477$ pour $\lambda = 6600$. *Nitrate de rhodiumtriéthylène-diamine racémique* $Rh(En)^3(NO^3)^3$, crist. rhombiques, $a : b : c = 0,7871 : 1 : 0,5606$; rotat. mol. des composants actifs — 2300 pour $\lambda = 6660$. La comparaison des courbes de dispersion des sels qui précèdent montre que pour des longueurs d'onde correspondantes les pouvoirs rotatoires des sels de Rh et de Co sont très différents; ce sont les sels de Co qui ont le plus grand pouvoir rotatoire et les sels de Rh le plus petit, les sels de Cr ont un pouvoir rotatoire intermédiaire. *Sulfocyanure de cobalti-triéthylène-diamine racémique* $Co(En)^3(CNS)^3$, crist. rhombiques, $a : b : c = 0,8405 : 1 : 0,8130$; les isomères *d* et *l* forment également des crist. rhombiques, $a : b : c = 0.8494 : 1 : 0,8376$, rotation mol. $= \pm 1793$ pour $\lambda = 6425$. *Perchlorate de cobaltitriéthylène-diamine racémique* $Co(En)^3(ClO^4)^3$, tables rhombiques minces, $a : b : c = 0,8509 : 1 : 2,7751$; isomères *d* et *l*, tables rhombiques, $a : b : c = 1,0572 : 1 : 0,6801$, rotation mol. $= \pm 2123$ pour $\lambda = 6600$. *Chlorure de zinc-triéthylène-diamine racémique* $Zn(En)^3Cl^2 + 2H^2O$, prismes monocliniques, $a : b : c = 0,9233 : 1 : 0,6299$, n'a pu être séparé en composants actifs. Pour tous les sels qui précèdent il n'a pas été constaté d'hémiédrie non superposable, excepté pour les nitrates et les perchlorates; dans tous les autres cas, malgré la grande activité optique des solutions aqueuses, la présence des formes méroédriques n'a pu être constatée, et de plus, la méthode de corrosion semble prouver irréfutablement qu'une telle hémiédrie n'existe pas du tout dans le cas des bromures et des sulfocyanures, ni probablement dans celui des iodures. L'activité optique n'est donc pas nécessairement liée à la symétrie axiale de la forme cristalline. L'activité optique de la molécule est surtout déterminée par la configuration dissymétrique, telle qu'elle est comprise dans le sens de Pasteur, elle atteint encore des valeurs énormes, même quand les substituants arrangés dissymétriquement dans l'espace sont identiques au point de vue chimique. — *Trioxalates complexes* du type $Me(C^2O^4)^3K^3 + nH^2O$, avec Me = Fe, Cr, Co, Rh ou Ir. *Oxaloferrate de K racémique* $+ 3H^2O$, prismes monocliniques, $a : b : c = 0,9923 : 1 : 0,3925$, n'a pu être dédoublé en composants actifs par crist. fract. de l'*oxaloferrate de strychnine* corresp. $Fe(C^2O^4)^3(C^{21}H^{22}N^2O^2)^3 + 2H^2O$, ni par crist. fract. de l'oxaloferrate de strychnine et d'Am ou des sels corresp. de quinine, de cinchonine et de morphine. *Oxalobromiate de K racémique* $+ 3H^2O$, prismes monocliniques, $a : b : c = 1,5733 : 1 : 0,3917$, a été séparé en ses composants actifs par crist. fract. du *sel de K*

et de strychnine $Cr(C^2O^4)^3K(H.C^{21}H^{22}N^2O^2)^2 + 4H^2O$, rotation mol., environ ± 2000 pour $\lambda = 6500$; ces sels actifs se racémisent très rapid^t. *Oxalocobaltiate de K racémique* + 3,5 H^2O, déjà étudié par Copaux (*Bull. Soc. Min.*, t. **29**, p. 75, 1906), crist. tricliniques, $a : b : c = 0,5963 : 1 : 0,6590$, se dédouble par simple crist. de sa sol. aq. vers 13° en isomères *d* (+ H^2O et *l* (+ H^2O), ainsi que par crist. des sels de strychnine corresp., rotat. mol. = ± 1739 pour $\lambda = 6660$; ces sels actifs forment des crist. rhomboédriques, $a : c = 1 : 0,8968$. *Oxalorhodiate de K racémique* + 4,5 H^2O, crist. tricliniques, $a : b : c = 1,0732 : 1 : 1,0316$, ne se dédouble pas en ses composants actifs par crist. de sa sol. aq. comme Werner (*D. ch. G.*, t. **47**, p. 1954) a cru le constater; il a été dédoublé en ses isomères *d* et *l* (+ H^2O) par crist. fract. des sels de strychnine, rotation mol. = ± 1215 pour $\lambda = 6660$. *Oxaloiridiate de K racémique* + 4,5 H^2O, crist. tricliniques, $a : b : c = 1,0771 : 1 : 1.0405$, déjà décrit par Delépine et Bruhat (*Bull.* (4). t. **17**, p. 223; t. **21**, p. 157), a été dédoublé par l'intermédiaire des *sels de strychnine* $Ir(C^2O^4)^3(C^{21}H^{22}N^2O^2)^3$, *d* (+ 3,5 H^2O) et *l* (+ 3 H^2O) en isomères *d* et *l* (+ H^2O), rotation mol. = ± 1698 pour $\lambda = 6660$. Les courbes de dispersion rotatoire de l'oxalorhodiate de K et de l'oxaloiridiate de K sont analogues, la rotation mol. décroit régulièrement à mesure que la longueur d'onde augmente; pour l'oxalochromiate de K *l* la rotation mol. passe par un maximum vers $\lambda = 5200$ et par un minimum vers $\lambda = 5700$; la rotation mol. de l'oxalocobaltiate de K *l* passe par un maximum vers $\lambda = 6020$ et par un minimum vers $\lambda = 6260$. — *Trimalonates complexes* du type $Fe(C^3H^2O^4)^3Me^3 + nH^2O$, avec Me = K, NH^4, Na, Rb, Cs et Tl, obtenus en chauffant au b.-m. vers 60° les quantités théoriques de malonate alcalin, d'ac. malonique et d'hydrate ferrique. *Malonoferrate de K racémique* + 4 H^2O, crist. tricliniques, $a : b : c = 0,4254 : 1 : 0,4897$. *Malonoferrate d'Am racémique* + H^2O, tables rhombiques, $a : b : c = 0,9407 : 1 : 0,6860$. *Malonoferrate de Rb racémique* + H^2O, crist. rhombiques, $a : b : c = 0,9442 : 1 : 0,6985$. *Malonoferrate de Cs racémique* + H^2O, tables rhombiques, $a : b : c = 0,9548 : 1 : 0,7089$. *Malonoferrate de Tl racémique* + H^2O, tables rhombiques, $a : b : c = 0,9615 : 1 : 0,7050$. Aucun de ces sels n'a pu être dédoublé en ses constituants actifs, par crist. fract. du *sel de strychnine* corresp. $Fe(C^3H^2O^4)^3(C^{21}H^{22}N^2O^2)^3 + 6H^2O$. *Malonochromiate de K racémique* $Cr(C^3O^4H^2)^3K^3 + 3H^2O$, tables tricliniques, $a : b : c = 2,4578 : 1 : 0,9907$; *sel de Ba* corresp. $[Cr(C^3O^4H^2)^3]^2Ba^3 + 9H^2O$; *sel de strychnine l* $Cr(C^3H^4O^2)^3H(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2 + 2H^2O$ et *sel de K* corresp., présentent un maxi-

mum de rotation mol. vers $\lambda = 5180$ et un minimum vers $\lambda = 6020$, ce sel actif s'autoracémise très rapidement. Le malonocobaltiate de K n'a pu être étudié en raison de sa grande instabilité. *Malonorhodiate de K racémique* $Rh(C^3H^2O^4)^3K^3 + 3H^2O$, tables hexagonales monocliniques, $a : b : c = 1,2309 : 1 : 1,0783$, a été dédoublé par l'interm. des *sels de cinchonine d* ($+ 3 H^2O$) et *l* ($+ 0,5 H^2O$) en isomères *d* et *l* ($+ 1,5 H^2O$); les sels de cinchonine des malonorhodiates *d* et *l* sont tous deux dextrogyres; les rotations mol. des malonorhodiates de K *d* et *l* passent respectivement par un maximum et un minimum (± 2847) vers $\lambda = 5800$. P. CARRÉ.

Sur l'isolement et la caractérisation des alcools à l'état d'allophanates; A. BÉHAL (*C. R.*, t. **168**, p. 945; 5.1919). — Voir *Bull.* (4), t. **25**, p. 345. R. FABRE.

Point de fusion du phénol pur; H. LEROUX (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7). t. **20**, p. 88-90; 8.1919). — F. du phénol retiré du goudron ou produit synthétiquement, toutes corrections thermométriques laites, est de 41°; mais des traces d'eau l'abaissent consirablement. Un échantillon contenant 0,2 0/0 H^2O a un $F = 40°$, avec 1 0/0, $F = 36,9$. Le produit étant hygroscopique, une certaine tolérance s'impose. R. FABRE.

Sur une nouvelle synthèse de la benzylidène-acétone; C. LANGLOIS (*C. R.*, t. **168**, p. 1052; 5.1919). — CH^3COCl agissant sur le cinnamène, en prés. de $SnCl^4$, donne le chlorhydrate de benzylidène-acétone : $C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$; celui-ci, traité par la diméthylaniline, donne la benzylidène-acétone libre par la réaction suivante :

$$C^6H^5\text{-}CHCl\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + C^6H^5\text{-}N\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$$

$$= C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 + \left(C^6H^5\text{-}N\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}\right)HCl.$$

L'acétone obtenue cristallise facilement, et est identifiée par ses constantes physiques, ses produits d'oxydation, son dibromure et sa semicarbazone. R. FABRE.

Hydrogénation de la pipéronalacétone et de la dipipéronalacétone; VAVON et FAILLEBIN (*C. R.*, t. **169**, p. 65; 7.1919). — L'hydrogénation se fait par la méthode au noir de Pt précédem-

ment exposée (voir *Bull.* (4), t. **9**, p. 167). La dipipéronalacétone absorbe 2 mol. d'H ; l'hydrogénation se fait en 2 temps, et l'on peut suivre la form. de la cétone monoéthylénique et de la cétone sat. ; F de la cétone monoéthylénique = 99° (ligroïne + C^6H^6). F de la cétone sat. = 55° (CH^3OH). Le produit d'hydrogénation de la pipéronalacétone est un solide jaune, F 107°, qui, traité par H^2O b^tc^, abandonne un solide blanc, F 111°. Ces 2 corps sont considérés par Haber comme 2 isomères ; en réalité, l'isomère jaune est const. par l'isomère blanc souillé d'une impureté jaune, séparée par H^2O b^tc^, qui est surtout de la dipipéronalacétone.

R. FABRE.

Le mécanisme de la formation artificielle de l'urée par oxydation et la synthèse des principes naturels chez les végétaux ; R. FOSSE (*C. R.*, t. **168**, p. 1164 ; 6.1919). — L'oxydation de très petites quantités de glucose, au sein de NH^3 concentrée, engendre des proport. considérables de CONH et $CO(NH^2)^2$. Après tautomérisation par la chaleur du cyanate de NH^3, le R^t^ en urée peut dépasser 70 0/0 du glucose mis en œuvre. Une mol. de glucose peut donner plus de 2 mol. d'urée. Le R^t^ en urée atteint des valeurs bien plus fortes, en oxydant de même CH^2O ou l'urotropine. 100 gr. de CH^2O peuvent produire 140 gr. d'urée. Cette aptitude de CH^2O à engendrer CONH et $CO(NH^2)^2$, suggère l'hypothèse que ce corps doit précéder l'urée dans l'oxydation artificielle des hydrates de carbone, en prés. de NH^3. L'urée dériverait donc, non pas de CO^2, mais de CH^2O, qui est aussi le premier terme supposé de l'assimilation chlorophyllienne. Le terme transitoire entre CONH et CH^2O, serait HCN, fort répandu dans les végétaux. L'hypothèse de l'origine formaldéhydique de l'urée établit une relation étroite entre la genèse de ce corps et celle des principes naturels. Les 2 corps qui ont permis les synthèses des sucres, des acides aminés, de bases xanthiques, etc..., paraissent être ceux qui précèdent la form. de l'urée dans l'oxydation artificielle des principes naturels :

$$CH^2O \xrightarrow{+O+NH^3} CNH \xrightarrow{+O} CONH \xrightarrow{+NH^3} CO(NH^2)^2$$

R. FABRE.

Formation de l'acide cyanique par oxydation des substances organiques. Son identification basée sur l'analyse quantitative ; R. FOSSE (*C. R.*, t. **169**, p. 91 ; 7.1919). — On sait que les sol. de protéiques, seuls ou additionnés de glucose, les sol.

ammoniacales d'ac. aminés, de glycérine, d'hydrates de C ou de CH^2O, qui, après oxydation, renferment peu ou point d'urée, en produisent par simple chauffage, comme $CON.NH^4 \rightarrow CO(NH^2)^2$: CONH a été isolé en sel d'Ag. CON.Ag, chauffé avec NH^4Cl en sol. ammoniacale, fournit 1 mol. $CO(NH^2)^2$, et AgCl, corps faciles à identifier et à doser. R. FABRE.

Mécanisme de l'action toxique de l'uréase ; P. CARNOT et P. GÉRARD (*C. R.*, t. **169**, p. 88 ; 7.1919). — La toxicité de la farine de soja, en injections intraveineuses ou sous-cutanées est due à l'action de l'uréase, inactivée par chauffage à 93°. L'urée disparait très vite du sang et du foie. NH^3 augmente dans le sang et les organes. Les phénomènes d'intoxication cérébrale sont dûs à la localisation dans le cerveau de NH^3. R. FABRE.

Application de la méthode biochimique à l'étude de plusieurs espèces d'orchidées indigènes. Découverte d'un glucoside nouveau, la « loroglossine » ; Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 81-86 et 118-122 ; 8.1919). — La méthode biochimique a permis d'isoler du Loroglossum hirsinum, un glucoside nouveau, la *loroglossine*. Longues aiguilles incol., fortement amères, sol. H^2O, alcool, F. 137°, $\alpha_D = -42°,97$, non réducteur, hydrolysable, par SO^4H^2 dil., ou l'émulsine, en glucose et un produit blanc amorphe. Le glucose a été identifié à l'état de méthylglucoside, obtenu par l'action de l'émulsine sur un sol. du sucre dans CH^3OH. R. FABRE.

Application de la méthode biochimique aux rameaux et aux écorces de diverses espèces du genre Populus ; M. BRIDEL (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 429-434 ; 6.1919 et t. **20**, p. 14-23 ; 7.1919). — La méthode biochimique de Bourquelot appliquée aux rameaux et à l'écorce de *Populus pyramidalis*, *canadensis*, *alba*, *tremula* et *nigra* permet d'envisager l'existence de sucres nouveaux hydrolysables par l'invertine, à indices de réductions enzymolytiques différents de ceux du saccharose, gentianose, etc... Ces sucres existent dans le bois ou dans l'écorce. Parmi les glucosides, l'auteur a trouvé la salicine dans l'écorce de Populus canadensis, alba et tremula, et des glucosides à indices de réd. enzymolytiques variables dans l'écorce du Populus pyramidalis et dans le bois des Populus alba et tremula.

R. FABRE.

Synthèse biochimique du cellobiose à l'aide de l'émulsine; **Em. BOURQUELOT** et **M. BRIDEL** (*C. R.*, t. **168**, p. 1016; 5.1919). — La gentiobiase, la cellobiase et la glucosidase-β, contenues dans l'émulsine, exercent simultanément leur action synthétisante dans une solution de glucose. En effet, en faisant agir l'émulsine sur une sol. aq. de glycol et de glucose, les auteurs en avaient préalablement séparé le gentiobiose et les mono- et di-glucosides du glycol. Par amorce de cellobiose sur le liquide résiduel, ils ont obtenu un produit identifié par ses diverses propriétés avec le cellobiose. Il présente au microscope la même forme cristalline, il possède la multirotation, sans être d'abord lévogyre comme le gentiobiose, et ses pouvoirs rotatoire et réducteur sont identiques à ceux de ce glucobiose. R. FABRE.

Oxydation simultanée du sang et du glucose; **R. FOSSE** (*C. R.*, t. **168**, p. 908; 5.1919). — On sait que les hydrates de carbone engendrent de l'urée par oxydation en prés. de NH^3. Tandis que le R^t en $CO(NH^2)^2$, dans l'oxydation des albuminoïdes seuls est assez faible, il augmente beaucoup si l'on oxyde simultanément les protéiques du sang et le glucose. Il s'accroît, dans certaines limites, avec la proport. de glucose et d'O consommés. On constate toujours la form. du terme intermédiaire uréogène, l'ac. cyanique. R. FABRE.

Sur la détermination du pouvoir amylolytique de la salive; **L. GRIMBERT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 244-251; 4.1919). — On ne peut exprimer le pouvoir amylolytique de la salive par le rapport entre le volume de salive mis en œuvre et la quantité de maltose formé, ou la quantité d'amidon saccharifié, car il n'y a pas proportionnalité entre un poids donné d'amylase et le poids d'amidon qu'il transf. Lorsqu'une amylase saccharifie plus de 40 0/0 de l'amidon qui lui est offert, la quantité d'amidon transf. devient indépendante de la quantité de diastase employée, elle ne dépend que de la qualité de cette diastase. Au contraire, la quantité 0/0 d'amidon transf. en maltose ayant une val. const. pour une même diastase, permet de la caractériser, puisqu'elle est indépendante de la dose de diastase. Il faut fixer très exactement les conditions de l'expérience. Dans un ballon jaugé de 200 cc., on introduit un poids de fécule correspondant à un poids de fécule sèche voisin de 5 gr., on ajoute 100 cc. H^2O et on porte dans l'eau bouillante, 2 minutes, à gelée homogène, on laisse refroidir à 40°, on ajoute 4 gr. de salive filtrée au papier, et on

laisse 1 heure à 37°. On fait bouillir 10 minutes pour détruire le ferment, on refroidit, on complète à 200 cc. et on dose le maltose par la méthode de Bertrand. R. FABRE.

Sur la loi d'action de la sucrase : Influence de la viscosité sur la vitesse d'hydrolyse ; H. COLIN et **A. CHAUDUN** (*C. R.*, t. **168**, p. 1274 ; 6.1919). — Lorsque le saccharose est en excès par rapport à l'enzyme, la vitesse d'hydrolyse est proportionnelle à la fluidité de la solution. R. FABRE.

Le sucre protéidique ; H. BIERRY (*C. R.*, t. **168**, p. 1225 ; 6.1919). — Il existe dans le sang de divers animaux à côté du sucre libre, directement décelable, du sucre protéidique, en combinaison protéido-hydrocarbonée hydrolysable par les ac. dil. Les expériences de l'auteur permettent de supposer que tout se passe comme si, dans le protoplasma musculaire, il existait une mol. azotée complexe, de noyau invariable, portant des chaînes terminales de groupements peptidiques susceptibles d'être libérés, puis régénérés. Ces groupements pourraient s'unir au *d*-glucose en bloquant sa fonction aldéhydique. R. FABRE.

Influence des fluorures sur la végétation. A. Essais préliminaires en vases de jardin ; A. GAUTIER et **P. CLAUSSMANN** (*C. R.*, t. **168**, p. 976 ; 5.1919). — L'heureuse influence de F est manifeste. Sur 12 espèces cultivées de façon semblable, avec ou sans addition de fluorures, 7 ont été favorisées (cresson, chou, escholtzia, épinard, vipérine, spergula et chanvre), 3 sont restées indifférentes (oignon, seigle, belle de jour) et 3 ont donné des résultats inférieurs (pois de senteur, pois-chiches, centaurée). Les auteurs utilisaient KF, et poursuivent leurs essais avec d'autres fluorures. R. FABRE.

Sur la haute toxicité de la chloropicrine vis-à-vis de certains animaux inférieurs et sur la possibilité d'emploi de cette substance comme parasiticide ; G. BERTRAND (*C. R.*, t. **168**, p. 742 ; 4.1919). — La chloropicrine, lacrymogène utilisé pendant la guerre, et prép. par action du chlorure de chaux sur l'ac. picrique, possède des propr. parasiticides très intéressantes. Une exposition de 5 à 10 minutes, dans une atmosphère renfermant 1 à 2 cgr. do chloropicrine par litre, tue des larves de divers Lépidoptères ou Hyménoptères. En sol. aqueuse, elle est toxique pour les infusoires et les amibes. Elle peut donc être employée en fumi-

gation ou en pulvérisation contre certains parasites, ou rendre des services dans la stérilisation partielle des selles. R. FABRE.

Action toxique comparée de quelques substances volatiles sur divers insectes; G. BERTRAND et **M. ROSENBLATT** (*C. R.*, t. **168**, p. 971; 5.1919). — L'action comparée des anesthésiques courants, CS^2, CCl^4, HCN, monochloracétone, bromure de benzyle, chloropicrine, fait ressortir le pouvoir parasiticide de cette dernière, au moins égal, en pratique, à celui de HCN. R. FABRE.

De l'action immunisante du chlorure de sodium contre l'injection anaphylactique déchaînante (Thérapeutique métatrophique); Ch. RICHET, P. BRODIN et **P. SAINT-GIRON** (*C. R.*, t. **169**, p. 9; 7.1919).

Les matières protéiques de la graine de Fenugrec; H. E. WUNSCHENDORFF (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 86-88; 8.1919). — La graine de Fenugrec renferme 27 0/0 de mat. protéiques constituées de 25 0/0 de globuline, 20 0/0 d'albumine et 55 0/0 de nucléoprotéides. R. FABRE.

Sur les teintures de tournesol sucrées utilisées en bactériologie; V. ZOTIER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. **115**-118; 8.1919). — On peut sans inconvénient stériliser 20 minutes à 110° ou 120°, les sol. tournesolées de glucose, lactose, maltose et saccharose. R. FABRE.

L'hydratation, le résidu soluble et le résidu insoluble dans le cancer du foie. Une nouvelle théorie de la genèse du cancer; A. ROBIN (*C. R.*, t. **168**, p. 1071; 5.1919).

L'azote soluble et l'azote insoluble dans le tissu du foie cancéreux; nouvelle conception de la genèse du cancer; A. ROBIN (*C. R.*, t. **168**, p. 1224; 6.1919).

Sur les conserves de fruits préparées à froid, sans addition de sucre, d'alcool ni d'antiseptiques; G. BERTRAND (*C. R.*, t. **168**, p. 1162; 6.1919).

Sur le mécanisme de la conservation des fruits dans l'eau froide; G. BERTRAND (*C. R.*, t. **168**, p. 1585; 6.1919).

Sur la solution injectable de benzoate de mercure ; E. LÉGER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 145-150; 9.1919).

Dosage des alcalis libres et carbonatés en solutions pures ou en présence d'hypochlorites alcalins ; M. MESTREZAT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 9-14). — L'usage combiné du tournesol et de la phtaléine, après destruction du Cl, fournit des résultats très exacts (voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 250). R. FABRE.

A propos du dosage des alcalis libres et carbonatés dans les solutions d'hypochlorites alcalins, Réponse à M. W. Mestrezat ; M. PHILIBERT (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **20**, p. 52-55 ; 7.1919).

Sur une modification à la méthode de dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ; O. BAILLY (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 55-59 ; 7.1919). — Application au dosage de As de la méthode de M. Bauzil (voir *Bull.* (4), t. **23**, p. 446). On substitue au dosage gravimétrique de l'arséniate ammoniaco-magnésien ou du pyroarséniate de Mg, un dosage volumétrique selon l'équation :

$$AsO^4MgNH^4 + SO^4H^2 = AsO^4NH^4H^2 + SO^4Mg$$

qui montre que 1 cc. $SO^4H^2(N) = 0^{gr},0375$ As, et dont on reconnaît le terme au virage à l'hélianthine. La précision obtenue est très satisfaisante. R. FABRE.

Caractérisation et dosage de l'oxychlorure de carbone; B. KLING et R. SCHMUTZ (*C. R.*, t. **168**, p. 773 ; 4.1919). — Une sol. aq. d'aniline saturée employée en excès permet de caractériser $COCl^2$ même fortement dil. dans un gaz inerte. Il y a form. de diphénylurée symétrique, longues aiguilles, de F. 236°, insol. H^2O froide. En faisant passer 5 litres de mélange de phosgène et d'air, à la vitesse de 1 litre par 5 minutes, dans la sol. d'aniline, la réaction est sensible à 1/100.000. Le dosage de $COCl^2$ dans un phosgène industriel a lieu suivant le même principe. On pèse après dessiccation à 70°, après lavage à l'eau froide. Il faut utiliser au moins 150 cc. d'eau d'aniline pour $0^{gr},50$ de $COCl^2$, sans quoi il y a form. simultanée d'isocyanate de phényle et de chlorure de l'ac. phénylaminocarbonique. Cl peut être dosé dans le filtrat.

R. FABRE.

Dosage de l'oxychlorure de carbone contenu dans l'air à l'état de traces; **A. KLING** et **R. SCHMUTZ** (*C. R.*, t. **168**, p. 891; 5.1919). — La méthode précédente permet un dosage pondéral, si le poids de diphénylurée est > 10 mgr. On purifie par sol. dans C^2H^6O b^t et on pèse après 2 heures de dessiccation à 60°. Si la quantité de ppté est trop faible, on transf. cette urée en NH^3 que l'on évalue colorimétriquement au réactif de Nessler. Pour celà on traite à chaud le filtre contenant le ppté par SO^4H^2 en présence de SO^4Hg; on élimine Hg par l'hypophosphite de Na, et on distille en prés. de MgO. On dose NH^3 du distillat par nesslérisation. Il faut opérer assez rapidement, car $COCl^2$ est détruit progressivement par l'humidité des récipients qui renferment le mélange à analyser. R. FABRE.

Sur le dosage de l'urée; **M. PHILIBERT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 335-346, 386-397, 434-441; 5 et 6.1919). — Etude critique des divers modes de dosage de l'urée. La méthode comparative proposée par l'auteur est aussi précise que celle de Folin et lui est supérieure dans les urines diabétiques. Elle est beaucoup plus rapide, et elles nécessitent toutes deux, une correction pour NH^3. R. FABRE.

Le dosage de l'urée et de l'azote non protéique dans le sang et dans les tissus par le réactif de Nessler; **A. GRIGAUT** et **Fr. GUÉRIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 233-244 et 281-295; 4 et 5.1919). — Les opérations, pour le dosage de l'urée dans le sang, par ex., sont les suivantes : 1° Déc. de l'urée par l'uréase du soja; 2° Pptation des albumines et de l'uréase par CCl^3CO^2H; 3° Nesslérisation du liquide désalbuminé. Pour le dosage de N non protéique dans le sang et les tissus, on pratique : 1° L'extraction de N non protéique et pptation des albumines; 2° Hydrolyse par la méthode de Kjeldahl de toutes les matières azotées du liquide désalbuminé; 3° Dosage de NH^3 par nesslérisation. Cette méthode donne des résultats très précis. R. FABRE.

Le dosage du gluten; **M. MARCHADIER** et **GOUJON** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 426-429; 6.1919). — La méthode basée sur l'extraction et la pesée du gluten est soumise à de nombreuses causes d'erreur. On peut utiliser la sol. du gluten dans les ac., et dans $C^2H^4O^2$ en particulier. On traite 1 gr. de farine par 10 cc. $C^2H^4O^2$, dans un tube de centrifugeur à 2 reprises. On évapore la sol. acétique et l'on pèse le résidu desséché à 100°.

R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 24. — Contribution à l'étude du scandium (II) (1); par M. Jean STERBA-BOEHM.

(7.11.1919)

Dans ce travail, nous avons étudié quelques combinaisons fluorées du scandium parce que, selon notre avis, elles peuvent contribuer notablement à la connaissance du caractère de cet élément, qui, par ses propriétés connues jusqu'à présent, diffère considérablement des autres terres rares. Le fluorure de composition ScF^3 fut décrit par W. Crookes (2); M. J. R. Meyer (3) a démontré, que ce fluorure a la propriété de former des combinaisons complexes et bien définies. Nous avons pu démontrer que cette propriété du scandium peut être employée comme moyen de séparation facile et parfaite des autres terres rares, surtout de l'ytterbium et thorium, qui accompagnent le scandium dans le wolfram. D'après la loi périodique de Mendelejeff « les analogues atomiques » du scandium sont : le bore, l'yttrium, le lanthane, jusqu'à certain point l'aluminium et, dans la ligne horizontale : calcium et titane. Ainsi on pouvait prévoir que les composés fluorés du scandium ressembleront d'un côté aux fluoborates d'autre côté aux fluoaluminates et qu'il y aura de certaines relations avec des composés correspondants du calcium et du titane. Cette hypothèse fut confirmée par l'expérience comme nous le montrerons plus bas.

Pour une étude spéciale nous avons choisi le composé ammonique $(NH^4)^3ScF^6$ décrit par M. J. R. Meyer (*l. c.*), parce que ce composé se distingue par ses propriétés favorables : solubilité,

(1) Voir la première partie : *Zeit. f. Elektrochemie*, 1914, p. 289-295.

(2) V. Crookes, *Philos. Transact. Royal Soc. London*, série A, t. 15, p. 46, 1908.

(3) J. R. Meyer, *Zeit. anorg. Ch.*, 1914, t. 86, p. 257.

grande tendance à cristalliser, et par la facilité avec laquelle ses composants peuvent être dosés. Le fluorure brut de scandium préparé à partir du wolfram de Bohême fut introduit dans l'acide sulfurique bouillant et débarrassé des métaux accompagnant le scandium par la méthode décrite dans notre premier mémoire. L'oxyde de scandium déjà relativement pur, fut transformé en chlorure, puis en fluorure d'ammonium et de scandium complexe, pour enlever toutes les traces possibles des terres étrangères.

L'examen spectrographique nous a démontré l'absence absolue d'ytterbium, thorium, etc., mais on a constaté des traces, quoique assez douteuses, de zirconium et d'aluminium. Pour les enlever, le fluorure complexe fut décomposé par l'acide sulfurique bouillant (l'acide employé ayant été redistillé dans l'appareil de quartz) et finalement transformé en azotate et reprécipité plusieurs fois par l'acide oxalique en excès et le scandium transformé de nouveau en fluorure complexe qui à l'examen spectrographique s'est montré pur (1). Nous avons obtenu ainsi environ 250 gr. du sel absolument pur, dont une partie nous a servi dans ce travail. Le dosage présentait des difficultés qui, notamment dans le dosage du fluor, n'étaient pas petites, car il s'agit de complexes relativement très stables. Pour le poids atomique du scandium nous avons pris Sc = 45,10 d'après les déterminations récentes de M. O. Hœnigschmid (*Zeit. fur Elektrochemie*, t. 25, p. 91-96).

Nous avons dosé le scandium par la calcination: au début avec une flamme très petite jusqu'à cessation des vapeurs acides, puis augmentant soigneusement la chaleur et, à la fin, chauffant jusqu'au rouge vif à poids constant. C'est M. B. Brauner qui a bien voulu nous donner ce précieux conseil et nous le remercions ici vivement.

Car si on néglige cette précaution et que l'on augmente la chaleur tout de suite au commencement, une certaine partie de fluorure résiste même à la chaleur haute et prolongée. Le dosage d'ammoniaque doit être effectué aussi avec certaines précautions si l'on veut avoir des résultats correspondants à la vérité. La matière très finement pulvérisée est introduite avec 100 cc. d'eau dans un ballon de 500 cc., on laisse la matière au contact de l'eau à la température ordinaire pendant une nuit. Dans le ballon on met 20 à 30 baguettes en verre très fines presque capillaires, de

(1) N. J. Hanus, professeur à l'Ecole Polytechnique Tchèque de Prague a eu l'amabilité de mettre son spectrographe à notre disposition; nous le remercions vivement en cette place.

manière qu'elles ressortent de la liqueur. (On obtient ces baguettes en étirant des agitateurs en verre massif, au chalumeau, en longs fils.) Dans le ballon contenant la solution et les baguettes on ajoute 100 cc. d'une solution de potasse à 15 0/0 et on distille tout de suite jusqu'à un volume de 80 cc. dans l'acide sulfurique $n/2$ et par retitration en présence du tournesol on détermine l'ammoniaque libérée. Les baguettes de verre servent à obtenir l'ébullition régulière et à empêcher les secousses, elles ne peuvent pas être remplacées par des tubes capillaires, car ceux-ci se remplissent de liqueur et empêchent la décomposition d'une quantité assez notable de matière dissoute ; les erreurs peuvent atteindre dans ce cas plusieurs dizaines pour cent. Observant ces précautions on peut distiller le liquide jusqu'à 20 0/0 de la potasse avec une ébullition absolument tranquille, sans secousses. Les résultats obtenus ainsi sont absolument sûrs comme nous nous en sommes assuré par le dosage d'oxalate d'ammoniaque (nous avons trouvé : NH^4 25,28 0/0 en moyenne au lieu de 25,39 0/0 d'après la théorie), et aussi par plusieurs dosages de fluorure de scandium et d'ammonium, dont nous avons effectué pendant ce travail plus d'une centaine. Des difficultés assez notables se sont présentées lors du dosage du fluor, car on comprend qu'on était obligé de détruire le complexe, avant de doser le fluor. On ne peut employer la méthode de M. Penfield (1), parce que ces complexes se décomposent même en présence de SiO^2 par l'acide sulfurique lorsque cet acide commence à bouillir et les résultats sont beaucoup trop forts. De même la méthode basée sur l'attaque par l'acide sulfurique bouillant en présence de SiO^2, et sur la détermination de SiO^2 restant donne des résultats absolument faux comme nous l'avons vu en dosant le fluor dans $(NH^4)^3ScF^6$. D'après la théorie, ce complexe contient : 53,46 0/0 de fluor et, par cette méthode, nous avons trouvé : 51,66; 55,81; 45,78; 45,19; 58,84; 63,12; 56,34 0/0. En employant l'acide sulfurique fumant même : 6,66 0/0.

Les résultats obtenus par cette méthode n'étaient pas meilleurs quelles que fussent les modifications apportées au dosage. D'après la méthode décrite par M. G. Starck (2) nous avons essayé le dosage de la manière suivante. Le fluorure dissous à la température ordinaire fut mélangé avec une quantité suffisante de potasse et chauffé au bain-marie jusqu'à l'expulsion complète d'ammonia-

(1) S. Penfield, *Chem. News*, t. 39, p. 179.
(2) G. Starck, *Zeit. anorg. Ch.*, 1911, t. 70, p. 173.

que; l'hydroxyde de scandium précipité fut séparé par filtration; la liqueur filtrée fut minutieusement neutralisée et précipitée par une solution saturée de chlorure de plomb. Le précipité de PbFCl fut pesé après dessiccation dans le creuset de Gooch. Mais aussi par cette méthode nous n'avons pas pu obtenir des résultats concordants. Dans le $(NH^4)^3ScF^6$ nous avons trouvé : 54,09; 53,66; 53,84; 52,90; 57,26; 53,91; 53,97; 56,55 56,10, etc., la théorie exige : 53,46 0/0 F.

La cause de ces différences est probablement provoquée par le fait que le plomb, comme on sait, forme très facilement avec un grand nombre de matières des complexes plus ou moins insolubles, de sorte que le précipité pesé n'a pas toujours une composition précise correspondant à la formule PbFCl, sinon dans des conditions spécialement favorables. Il ne restait que la méthode de détermination du fluor à l'état de CaF^2, laquelle dans notre cas a donné des résultats au moins approximativement concordants, ce qui est évident par les résultats indiqués plus bas. On ne peut pas passer sous silence que cette méthode, par elle-même peu exacte, devient dans notre cas encore plus difficile par la séparation du scandium. Nous avons procédé de la manière suivante : les fluorures ont été décomposés en solution aqueuse comme nous l'avons indiqué plus haut à propos de la méthode de M. Starck. A la liqueur filtrée on a ajouté après une neutralisation minutieuse, la quantité nécessaire de carbonate de sodium et le fluor fut précipité par le chlorure de calcium comme d'habitude. Il est à noter que l'hydroxyde de potassium doit être rigoureusement exempt de carbonate, en cas contraire, des quantités notables de scandium passent dans la liqueur filtrée. Par l'hydroxyde de sodium il est impossible de séparer le scandium, car la destruction complète du complexe par cet électrolyte est très difficile.

Fluorure de scandium ScF^3. Il fut décrit par W. Crookes (*l. c.*). Nous l'avons préparé de la manière suivante : 35 gr. de formiate de scandium pur dissous dans 1 l. 1/2 d'eau dans un vase paraffiné fut mélangé avec 25 gr. de fluorure d'ammonium rigoureusement pur (au lieu de 23,04 comme l'exige la théorie), puis on a ajouté en agitant constamment une quantité d'acide chlorhydrique correspondante à $62^{gr},96$ HCl. Le fluorure formé se dépose bien pendant la nuit sous forme d'un précipité lourd et la liqueur surnageante ne contient que des traces du scandium et du fluor. Le précipité lavé à l'eau par la décantation se dépose bien au commencement, mais après environ le cinquième lavage, lorsque la majeure partie des électrolytes est enlevée, le fluorure reste en

suspension laiteuse et ne se dépose plus même après plusieurs semaines; le lavage et la filtration à la trompe sont aussi très difficiles. Le fluorure séché à la température ordinaire forme des morceaux amorphes d'une blancheur de porcelaine et est facilement friable en une poudre blanche. Sous le microscope il apparait sous un fort grossissement, en forme de petits globules ou d'agrégats demi-lunaires. Traité par l'eau, il forme un liquide laiteux; le fluorure suspendu ne se dépose qu'après plusieurs semaines et l'eau surnageante contient des traces notables de scandium. Mais, ni par cette méthode, ni par le procédé décrit par W. Crookes (*l. c.*) on ne peut obtenir le fluorure dans un état absolument pur, car il adsorbe et retient très fortement des quantités assez notables des matières présentes pendant la précipitation. Le fluorure séché ne sublime pas même au rouge très vif, mais il se transforme en oxyde, qui après cette calcination ne se dissout que difficilement par digestion avec des acides minéraux. Mais après avoir été humecté par une solution de carbonate d'ammoniaque, évaporé au bain-marie et calciné de nouveau il se dissout plus facilement. L'oxyde obtenu par calcination du fluorure de scandium et d'ammonium résiste encore beaucoup plus aux acides, il ne se transforme qu'en partie en sulfate par l'acide sulfurique bouillant. Le fluorure préparé par cette méthode et séché à l'air nous a fourni les chiffres suivants:

				Théorie pour ScF^3.
Sc 0/0.....	39.78	39.73	39.70	44.17
F 0/0..	52.16	52.50	52.37	55.83

Si nous calculons la quantité de scandium trouvé comme fluorure nous voyons que le fluorure préparé par précipitation contient seulement environ : 90,07, 89,95, 89,87 0/0 de fluorure pur. On ne peut donc pas obtenir par précipitation le fluorure à l'état pur. Ce résultat correspond peu avec celui obtenu par W. Crookes (*l. c.*). On peut obtenir un fluorure bien plus pur par l'action directe de l'acide fluorhydrique concentré sur l'oxyde de scandium. L'oxyde à l'état de division extrême, comme on l'obtient par la calcination d'oxalate de scandium dans un courant d'oxygène à la température la plus basse possible, siffle distinctement au contact de l'acide fluorhydrique à 40 0/0. Après peu de temps la liqueur devient laiteuse et l'oxyde se transforme en gelée et se dissout notablement, comme W. Crookes (*l. c.*) en partie l'a déjà observé. L'oxyde calciné à la température de 960°, au contact avec le même acide ne siffle pas, mais quoiqu'il réagisse plus lentement

il se dissout aussi notablement dans cet acide. Egalement l'hydroxyde de scandium est soluble assez facilement. De telles solutions contiennent le scandium sûrement à l'état d'ion complexe, car elles ne précipitent pas par l'ammoniaque, mais forment des fluosels complexes. La précipitation a lieu seulement par l'ammoniaque en grand excès, mais incomplètement. Tous les efforts pour isoler l'acide fluoscandique sont restés sans résultats; on peut donc dire que cet acide existe seulement dans des solutions étendues comme les acides correspondants du silicium, titane, etc. Une solution saturée d'oxyde dans l'acide fluorhydrique fut exposée dans une capsule de platine à la température ordinaire dans un fort courant d'air. Après évaporation de la majeure partie de l'acide il se forma un dépôt pulvérulent qui fut filtré à la trompe et séché dans le vide sur la potasse pendant plusieurs mois. La matière desséchée ainsi réagissait fortement acide, par l'analyse qualitative nous y avons trouvé Sc et F seulement. Par le dosage nous avons trouvé :

				Théorie pour ScF^3.	Théorie pour $HScF^4$.
Sc 0/0.....	42.05	42.11	42.00	44.17	36.93
F 0/0.....	57.72	57.60	57.81	55.83	62.24

D'après ces résultats on voit que la matière contient outre le fluorure encore un peu d'acide fluorhydrique libre et si nous calculons selon la quantité du scandium trouvée, nous pouvons dire que la matière est composée en moyenne d'environ 95,20 0/0 de ScF^3 et d'environ 4,80 0/0 d'acide fluorhydrique libre et qu'elle ne représente pas par sa composition l'acide fluoscandique $HScF^4$. Cette matière desséchée et chauffée avec précaution à la température de 150-180° abandonne l'acide fluorhydrique et le résidu est composé de fluorure pur :

					Théorie pour ScF^3.
Sc 0/0.....	44.20	44.12	44.09	44.19	44.17
F 0/0.....	55.69	55.75	55.90	55.60	55.83

D'après ces résultats on voit que par ce procédé il se forme le fluorure pur. Par la calcination directe des fluoscandates ammoniaques même à une température basse, on n'arrive pas au fluorure pur, car à la température où l'ammoniaque se volatilise, le fluorure de scandium commence à se décomposer et le résidu obtenu ainsi est un mélange d'oxyde et de fluorure. Comme nous l'avons mentionné plus haut, le fluorure se dissout très peu dans l'eau, il se dissout plus notablement dans l'acide fluorhydrique, quoique lentement; sa solubilité est insignifiante dans des acides

chlorhydrique ou azotique étendus. Dans les mêmes acides concentrés et chauds, il se dissout un peu plus. Dans les solutions des carbonates alcalins, surtout celui d'ammonium, il est assez soluble et par addition d'acide il se précipite de nouveau. Dans les solutions des fluorures, surtout dans le fluorure d'ammonium, il est assez facilement soluble et forme des composés complexes. Dans une solution concentrée de fluorure d'argent il se dissout très facilement à l'ébullition mais par refroidissement le complexe formé ne cristallise pas et par dessication à la température ordinaire il se solidifie. Le résidu traité avec peu d'eau laisse comme résidu quelques petits cristaux extrêmement solubles dans l'eau et contenant le scandium. La petite quantité de cette matière obtenue n'a pas permis un dosage. Mais, selon toutes leurs propriétés, ces cristaux représentent le fluoscandate d'argent.

Le fluorure de scandium fondu avec des hydroxydes ou des carbonates alcalins se décompose complètement et par l'action de l'eau il reste l'oxyde complètement exempt de fluor, mais cet oxyde est dans un état de division tel, qu'il passe à travers les filtres les plus durs même en présence des électrolytes.

Nous avons ensuite étudié la combinaison complexe $(NH^4)^3ScF^6$ décrite par M. J. R. Meyer (*l. c.*). D'après cet auteur une solution aqueuse de cette matière est si stable, qu'elle ne se décompose pas même à l'ébullition. Mais il en est ainsi seulement lorsque dans la même solution des quantités suffisantes de fluorure d'ammonium sont présentes. Nous avons dissout 4 gr. de ce complexe finement pulvérisé dans 400 cc. d'eau froide et nous avons agité de temps en temps. Après quelques instants il se forme une trace d'un précipité blanc pulvérulent, qui a pu être reconnu au moins sous le microscope comme $(NH^4)^2ScF^5$.

Après quelques jours il se formait un précipité volumineux lequel fut filtré à la trompe et séché sur le papier Joseph (extrait par l'acide fluorhydrique). Le précipité pesait environ 1gr,6; nous y avons déterminé Sc, NH^4 et F. La matière séchée sur le P^2O^5 nous a donné sur trois préparations différentes les nombres suivants :

						Théorie pour $(NH^4)ScF^4$.
Sc 0/0.....	32.49	32.30	32.28	»	»	32.41
NH^4 0/0.....	13.01	13.10	13.12	13.06	13.20	12.96
F 0/0.....	54.70	54.56	54.75	54.80	54.50	54.62

On pourrait attendre une concordance plus exacte avec les chiffres exigés par la théorie surtout dans le dosage du scandium;

mais il faut tenir compte de ce que la matière précipitée ne peut pas être débarrassée complètement des eaux-mères et qu'elle ne peut pas être lavée sans décomposition. Une matière de même composition fut obtenue à chaud : $6^{gr},6$ $(NH^4)^3ScF^6$ furent dissous dans 200 cc. d'eau et chauffés doucement au bain-marie en agitant constamment. Il se forme bientôt un précipité volumineux qui par l'action prolongée de la chaleur et par addition d'eau devient plus lourd. Filtré à la trompe, etc., le précipité fut séché comme plus haut. Il pesait $1^{gr},6$ et par dosage nous avons trouvé :

				Théorie pour $(NH^4)ScF^4$.
Sc 0/0.....	32.52	32.61	32.57	32.41
NH^4 0/0.....	13.06	12.98	12.87	12.96
F 0/0.....	54.50	54.66	54.70	54.62

D'après ces résultats nous pouvons dire, que par l'hydrolyse des solutions du fluoscandate d'ammonium où à froid où à chaud il se forme le fluoscandate d'ammonium correspondant à la formule $(NH^4)ScF^4$.

Cette matière à l'état humide est un peu cornée mais, après la dessiccation, friable assez facilement. Regardée sous le microscope la poudre est d'un aspect cristallin; cependant la forme des cristaux n'a pas pu être déterminée à cause de leur petitesse. Au contact de l'eau la matière réagit fortement acide et par l'action prolongée de l'eau elle se transforme en fluorure pulvérulent, qui ne peut pas être débarrassé complètement de fluorure d'ammonium. Nous avons continué à étudier l'hydrolyse de $(NH^4)^3ScF^6$ de la manière suivante : en ajoutant à une solution presque saturée à froid, une quantité pesée de fluorure d'ammonium, la liqueur fut vite filtrée et abandonnée à la température ordinaire en agitant de temps en temps. Par l'addition d'une petite quantité de $(NH^4)F$ il se formait deux précipités bien distincts : l'un volumineux tout à fait analogue au précédent l'autre bien adhérent au parois de la capsule de platine. Ce dernier précipité est nettement cristallin, homogène, et si la liqueur contenait 1,5 0/0 NH^4F il prédominait et le précipité volumineux disparaissait presque complètement. Ce précipité cristallin d'après l'analyse qualitative est formé de Sc, (NH^4) et de F. Par le dosage nous avons obtenu les chiffres suivants :

				Théorie pour $(NH^4)^2ScF^5$.
Sc 0/0.....	25.59	25.63	25.68	25.59
NH^4 0/0.....	20.30	20.26	20.40	20.48
F 0/0.....	54.10	54.05	54.20	53.92

On voit bien que ce produit correspond presque à la formule $(NH^4)^2ScF^5$. Le même fluoscandate d'ammonium est obtenu à l'état pur (naturellement jusqu'aux limites permises par l'équilibre) de la manière suivante : $1^{gr},75$ de fluorure d'ammonium sont agités avec 100 cc. d'eau à la température ordinaire avec $5^{gr},5$ $(NH^4)^3ScF^6$ finement pulvérisé, environ dix minutes. Dans ces conditions la matière se dissout complètement, la liqueur filtrée rapidement est abandonnée à la température ordinaire pendant la nuit. Le fluoscandate formé se laisse facilement détacher de la parois, filtrer à la trompe, etc. comme plus haut. Le rendement est environ $1^{gr},1$. Par dosage des 4 préparations différentes on a trouvé :

Sc 0/0.....	25.54	25.67	25.62	25.62	25.63
NH^4 0/0.....	20.50	20.50	20.38	20.42	»
F 0/0.....	54.10	53.80	54.01	53.76	»

Par ces résultats on voit bien qu'il s'agit d'un fluoscandate d'ammonium qui correspond à la formule : $(NH^4)^2ScF^5$ et qui se forme par l'hydrolyse légère. M. Slavik, professeur de minéralogie à l'Université tchèque de Prague a bien voulu examiner ces cristaux sous le microscope et d'après son avis ces cristaux sont développés, parfaitement homogènes, quadratiques avec des faces obliques latérales. La base quadratique est isotrope, tandis que sur les autres faces on observe une biréfringence faible. La symétrie des cristaux est donc tétragonale. Je remercie à cette place mon cher collègue.

Ce fluoscandate est soluble dans l'eau un petit peu plus que le précédent et notablement moins que le fluoscandate $(NH^4)ScF^4$. Ses solutions deviennent laiteuses très vite à la température ordinaire.

Puis nous avons cherché à résoudre la question de savoir s'il existe un fluoscandate encore supérieur à la formule $(NH^4)^3ScF^6$, en augmentant la quantité du fluorure d'ammonium additionné. La solubilité du fluoscandate $(NH^4)^3ScF^6$ dans des solutions de fluorure d'ammonium n'a pas pu être déterminée à cause des vases de platine qui me faisait défaut, car il faudrait, comme on sait, secouer les matières solides avec l'eau pour atteindre l'équilibre. Par l'expérience nous avons constaté que dans 100 cc. d'une solution de 3,59 0/0 de fluorure d'ammonium il se dissout à la température ordinaire 2,59 parties de $(NH^4)^3ScF^6$. Une telle solution se trouble presque tout de suite par l'addition successive de fluorure d'ammonium et après plusieurs heures de repos à la température ordi-

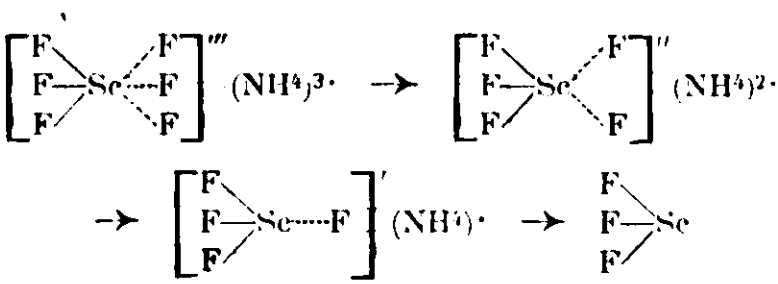
naire il se dépose un précipité cristallin, que nous avons pu identifier qualitativement et par dosage comme $(NH^4)^3ScF^6$. Plusieurs expériences entreprises dans ce but nous ont donné le même résultat; on peut donc considérer la forme $(R)^3ScF^6$ comme forme limite.

Résultats théoriques. Nous avons pu démontrer que le fluorure de scandium, préparé selon la méthode de W. Crookes, c'est-à-dire par précipitation, ne peut pas être considéré comme pur, à cause de son pouvoir adsorbant. Mais il est possible de l'obtenir à l'état pur par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde et dessication à la température élevée. Nous avons pu démontrer que les acides fluoscandiques n'existent pas à l'état libre comme les fluoacides analogues de silicium, titane, etc. Nous avons étudié l'hydrolyse du fluoscandate d'ammonium $(NH^4)^3ScF^6$ et nous avons trouvé que, pour le premier degré de l'hydrolyse, doit être considérée la combinaison $(NH^4)^2ScF^5$, laquelle par hydrolyse avancée passe en fluoscandate : $(NH^4)ScF^4$ et à la fin, par l'hydrolyse presque totale, il se forme ScF^3, naturellement pas tout à fait pur, et hydrolysable lui-même. Il s'agit alors dans ce système des équilibres qui peuvent être formulés par le schéma suivant :

$$(NH^4)^3ScF^6 \rightleftharpoons (NH^4)^2ScF^5 + (NH^4)F$$

$$\rightleftharpoons (NH^4)ScF^4 + 2(NH^4)F \rightleftharpoons ScF^3 + 3(NH^4)F$$

Dans ce système la forme R^3ScF^6 est la forme limite et si nous considérons le caractère chimique de ces corps dans lesquels le scandium fait partie de l'anion, nous pouvons formuler des combinaisons selon la théorie de M. Werner de la manière suivante :



Au point de vue de la loi périodique de Mendélejeff, le fluorure de scandium rappelle jusqu'à certain point le fluorure de calcium par sa faible solubilité dans l'eau et dans les acides étendus, et il s'éloigne ainsi du titane, dont le fluorure TiF^4 est extrêmement soluble dans l'eau. Par sa propriété de former des complexes fluorés solubles dans l'eau, il approche du titane et du zirconium

et s'éloigne ainsi des autres terres rares, qui ne forment jamais de telles combinaisons solubles. La prédiction de Mendélejeff « que l'ékabore, c'est-à-dire le scandium, formera le passage du calcium au titane » se réalise merveilleusement mot à mot; car le scandium, c'est-à-dire un élément d'une basicité très faible, forme le passage du calcium, relativement très basique, au titane, qui dans sa forme Ti^4 est électronégatif. La composition de la forme limite R^3ScF^6 nous montre clairement que le nombre de coordination du scandium dans le sens de la théorie de M. Werner est 6, comme de la majeure partie des éléments. Par ce nombre le scandium diffère du bore, dont le nombre de coordination est 4.

L'Académie des sciences et des lettres de Prague a bien voulu venir à mon secours avec une aide matérielle, et j'ai l'honneur de remercier cette honorable corporation en ce lieu. Ce travail fut présenté à la même Académie.

Institut chimico-pharmaceutique de l'Université tchèque à Prague.

N° 25. — Influence de la sulfonation du phénol sur les rendements en acide picrique; par **MM. MARQUEYROL** et **CARRÉ** (1).

(13.7.1917).

On sait que dans la fabrication de l'acide picrique les rendements dépendent, toutes choses égales d'ailleurs, de la concentration de l'acide sulfurique.

Nous avons pensé que ces différences de rendement pouvaient être attribuées à la formation de sulfophénols différents, selon la concentration de l'acide.

Étude de la sulfonation du phénol.

La sulfonation du phénol a été suivie par le dosage alcalimétrique du produit sulfoné.

Exemple. — 100 gr. de phénol ont été traités par 500 gr. d'acide sulfurique à 92 0/0 de SO^4H^2; 600 gr. du mélange renferment donc 460 gr. d'acide sulfurique SO^4H^2.

Au moment où l'on veut déterminer le degré de sulfonation, on pèse 6 gr. de ce mélange que l'on dilue à 500 cc. avec de l'eau et on titre au moyen de soude $n/10$.

25 cc. sont neutralisés par $41^{cc},3$ de soude $n/10$, ce qui corres-

(1) Ce mémoire faisait partie du pli cacheté n° 214, déposé le 13 juillet 1917.

pond à $4^{gr},047$ d'acide SO^4H^2 pour 6 gr. et à $404^{gr},7$ pour la totalité du mélange.

La disparition d'acide est donc de $460 - 404,7 = 55^{gr},3$. Or, la formation de monosulfophénol correspond à une diminution de $52^{gr},1$ d'acide SO^4H^2, et la formation de disulfophénol à une perte de $104^{gr},2$ d'acide.

Le chiffre $55^{gr},3$, compris entre 104,2 et 52,1 indique qu'il s'est formé un mélange de monosulfophénol et de disulfophénol qui correspond à la transformation de :

$$\frac{(55,3 - 52,1)\,100}{52,1} = 6,14\ 0/0 \text{ du phénol en disulfophénol}$$

Les nombreuses déterminations effectuées nous ont montré que les proportions de phénol transformé en disulfophénol dépendent : 1° De la concentration de l'acide; 2° De la durée de sulfonation ; 3° De la température.

Les essais de sulfonation ont été faits sur des mélanges de 1 partie de phénol avec 5 parties d'acide sulfurique.

Influence de la concentration de l'acide. — Les proportions de phénol transformé en disulfophénol après une heure de chauffage à 100° sont les suivantes :

Concentration de l'acide sulfurique.	Quantité pour 100 transformée en disulfo.
92 0/0 de SO^4H^2	62
93 —	66
94 —	71
96 —	82
97 —	91
100 —	100

Influence de la durée de sulfonation. — La sulfonation a été faite à 100°, avec un acide à 93 0/0 de SO^4H^2.

Durée de chauffe à 100°.	Quantité pour 100 transformée en disulfo.
15 minutes	48
30 —	65
1 heure	66
2 heures	68
4 —	68,5

La sulfonation est donc sensiblement achevée après 30 minutes de chauffage à 100°.

Influence de la température. — Les sulfonations ont été faites

avec un acide à 93 0/0 de SO^4H^2, aux températures de 75° et de 150°.

Température.	Durée de chauffe.	Quantité pour 100 transformé en disulfo.
75°	30 minutes	51
75	1 heure	59
150	15 minutes	50
150	30 —	66
150	1 heure	66,5

Les meilleures conditions pour l'obtention maximum du disulfophénol sont donc une température voisine de 100° et une durée de chauffage de 30 minutes environ.

Pratiquement, ces résultats sont atteints en chauffant l'acide sulfurique vers 40-50° avant d'y ajouter le phénol fondu vers 50-60° ; ces chiffres dépendent naturellement de la masse mise en œuvre et du refroidissement extérieur.

Il est inutile de prolonger plusieurs heures le chauffage du sulfophénol. On peut même dire que la prolongation de ce chauffage est mauvaise, et cela pour plusieurs raisons. En effet, si l'appareil de sulfonation n'est pas parfaitement étanche, le mélange s'hydrate, la limite de sulfonation se trouve abaissée, et il peut se produire une rétrogradation du disulfophénol. Il en résulte en outre un inconvénient d'ordre pratique ; le sulfophénol obtenu cristallise beaucoup plus facilement, peut-être par suite de la transposition du disulfophénol 2-6 en disulfophénol 2-4 ; la coulée de ce sulfophénol peut alors devenir très difficile et même impossible, à moins de réchauffer la masse.

Influence de la proportion de disulfophénol sur les rendements en acide picrique.

On sait que, d'une manière générale, la résistance du phénol aux agents oxydants se trouve augmentée par la présence dans sa molécule de groupements électro-négatifs. Il était donc naturel de penser que les rendements en acide picrique seraient plus élevés avec le disulfophénol qu'avec le monosulfophénol. C'est ce que l'expérience a vérifié.

Les essais de nitration ont été effectués comparativement avec un sulfophénol renfermant seulement 7 0/0 de disulfophénol, et avec un sulfophénol contenant 100 0/0 de disulfophénol.

Le sulfophénol à 7 0/0 de disulfophénol a été préparé avec un acide à 92 0/0 de SO^4H^2, au voisinage de la température ordinaire.

Le disulfophénol a été obtenu avec un acide à 100 0/0 de SO^4H^2, à la température de 100° pendant 30 minutes.

Les nitrations ont été faites avec les proportions ordinaires :

Phénol	100
Acide sulfurique	500
Acide nitrique à 28° Bé	400
Nitrate de soude	300

Les unes ont été faites à une température ne dépassant pas 112° ; les autres, en laissant la température s'élever jusqu'à 122°, afin de voir si l'oxydation n'était pas plus prononcée dans ce dernier cas.

Nitrations à température inférieure à 112°. — La coulée du sulfophénol correspondant à 100 gr. de phénol a demandé 2 heures. Le mélange a ensuite été maintenu 3 heures à 110°. Les rendements obtenus ont été les suivants :

Proportion de disulfo.	Rendement de premier jet.	Acide picrique correspondant au dinitrosulfonate resté dans les eaux-mères.	Rendement réel.
7	180	8	188
7	179	11	190
100	191	6	197
100	191	5	199

Nitrations dans lesquelles la température atteint 122°. — La coulée du sulfophéuol a été faite en 30 à 45 minutes. Le mélange a ensuite été maintenu 3 heures à 110°. Les rendements obtenus ont été les suivants :

Proportion de disulfo.	Rendement de premier jet.	Acide picrique correspondant au dinitrosulfonate resté dans les eaux-mères.	Rendement réel.
7	175	9	184
7	176	10	186
100	195	6	201
100	194	4	198

Ces résultats montrent que dans le procédé de fabrication de l'acide picrique actuellement en usage, le disulfophénol fournit un rendement plus élevé que le monosulfophénol. La différence atteint 8 à 9 0/0 quand la température de nitration ne dépasse pas 112°. Dans le cas du monosulfophénol, cette différence s'accentue notablement lorsque la température de nitration est plus élevée, l'oxydation étant plus prononcée. Dans le cas du disulfophénol, une température plus élevée durant la nitration ne paraît pas avoir d'influence sensible.

Conclusions.

Les rendements obtenus dans la fabrication de l'acide picrique dépendent des proportions de monosulfophénol et de disulfophénol qui se trouvent dans le produit de sulfonation du phénol. Ils sont notablement plus élevés avec le disulfophénol qu'avec le monosulfophénol. Il est donc intéressant de se placer dans les conditions qui donnent le maximum de disulfophénol. Ce maximum est obtenu en maintenant la température du sulfophénol à 100° environ pendant 30 minutes à 1 heure. Dans la pratique, le même résultat est atteint en chauffant préalablement l'acide sulfurique vers 40 à 50° avant d'y ajouter le phénol fondu vers 50 à 60°.

Paris, le 12 avril 1917.

N° 26. — L'acide phénoltrisulfonique et sa transformation en acide picrique; par MM. MARQUEYROL et P. CARRÉ (1).

(26.4.1918).

Dans une note précédente nous avons montré que la nitration du disulfophénol fournit, en acide picrique, un rendement plus élevé que la nitration du monosulfophénol. Dans les conditions ordinaires de la nitration et lorsque la température de nitration ne dépasse pas 110°, l'augmentation de rendement est de 5 à 6 0/0 du poids de l'acide picrique formé; la différence de rendement est d'autant plus marquée que la température atteinte pendant la nitration est plus élevée.

Nous nous sommes demandés si la nitration du trisulfophénol ne permettrait pas d'obtenir un rendement plus élevé encore en acide picrique que la nitration du disulfophénol. C'est ce qu'avaient déjà pensé Arche et Eisenmann (Brevet allemand 51321; Friedlaender,

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 228, déposé le 26 avril 1918.

t. 2, p. 218); la nitration du sulfophénol préparé avec 1 partie de phénol et 3 parties d'acide pyrosulfurique leur ayant donné un rendement plus élevé que la nitration du sulfophénol obtenu avec l'acide sulfurique à 66° Bé, ils ont attribué cette différence à la présence de trisulfophénol dans le sulfophénol préparé avec l'acide pyrosulfurique; cependant ils n'ont obtenu qu'un rendement de 180 0/0, c'est-à-dire inférieur à celui que peut donner le disulfophénol et ils n'ont pas démontré la présence du trisulfophénol dans leur sulfophénol.

Étude du trisulfophénol. — Nous nous sommes d'abord proposés de vérifier l'existence du trisulfophénol et d'étudier les conditions de sa formation à partir de l'oléum à 20 0/0 d'anhydride.

La sulfonation a été suivie par le dosage alcalimétrique au moyen d'une liqueur titrée de soude et par dosage gravimétrique en précipitant, à l'état de sulfate de baryte, l'acide sulfurique non combiné. Les résultats obtenus ne sont pas toujours concordants, le dosage gravimétrique indiquant souvent une quantité d'acide sulfurique libre plus élevée que le dosage volumétrique. Cette différence est due à la formation d'un phénoltrisulfonate de baryum très peu soluble dans l'eau (environ 1 0/00). Pour obtenir des résultats exacts dans le dosage gravimétrique de l'acide sulfurique en présence de l'acide phénoltrisulfonique, il est nécessaire de laver le précipité de sulfate de baryte avec l'acide chlorhydrique dilué (environ 5 0/0). La formation d'acide phénoltrisulfonique exige un assez grand excès d'oléum à 20 0/0 d'anhydride.

Ainsi, le sulfophénol obtenu en chauffant 3 heures à 120°, 32 gr. de phénol avec 320 gr. d'oléum à 20 0/0 accuse à l'analyse volumétrique une perte d'acidité qui correspond à $94^{gr},4$ d'acide SO^4H^2 combiné; un dosage gravimétrique, effectué en lavant avec l'eau bouillante le sulfate de baryte, nous avait d'abord indiqué une perte d'acidité correspondant à $89^{gr},6$ de SO^4H^2 combiné; un autre dosage gravimétrique dans lequel le précipité de sulfate de baryte a été lavé au moyen d'acide chlorhydrique à 5 0/0 nous a donné une perte d'acidité correspondant à $94^{gr},9$. La formation d'acide phénoltrisulfonique exigerait $100^{gr},1$ de SO^4H^2; le mélange renferme donc une proportion de trisulfophénol qui correspond à un excès de $28^{gr},1$ de SO^4H^2, sur la quantité de SO^4H^2 nécessaire à la formation du disulfophénol, c'est-à-dire que $\frac{28,1 \times 100}{33,4} = 84$ 0/0 du phénol ont été transformés en acide phénoltrisulfonique.

Les écarts constatés dans les dosages de l'acide sulfurique libre sont confirmés par l'essai suivant :

Deux solutions, renfermant chacune une même quantité de sulfate de potasse (équivalente à $0^{gr},26$ de SO^4H^2) et 1 gr. d'acide phénoltrisulfonique, ont été précipitées par une même quantité d'une liqueur de chlorure de baryum. L'un des précipités a été lavé au moyen d'acide chlorhydrique à 5 0/0 jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de baryum ; l'autre a été lavé avec un même volume d'eau bouillante. Le poids du premier était de $0^{gr},618$ SO^4Ba soit $0^{gr},259$ SO^4H^2; le poids du second était de $0^{gr},673$ SO^4Ba, soit $0^{gr},283$ SO^4H^2. Un lavage prolongé à l'eau pure permet difficilement, dans le deuxième cas, de se rapprocher du chiffre exact.

L'existence de l'acide phénoltrisulfonique, indiquée par l'analyse volumétrique du produit de sulfonation est confirmée par la préparation des sels de baryum et de sodium et par l'étude comparée de la dissociation électrolytique des trois acides mono-, di- et trisulfoniques.

Sels de baryum de l'acide phénoltrisulfonique. — Le produit brut de la sulfonation est dilué de 25 fois son poids d'eau (soit 8 l. 5 pour 32 gr. de phénol et 320 gr. d'oléum) puis neutralisé par le carbonate de baryte et la baryte, en présence de rouge méthyle. On filtre le sulfate de baryte et on fait cristalliser la solution. On obtient ainsi de petits cristaux blancs répondant à la composition $[C^6H^2(OH)(SO^3)^3]^2Ba^3 + 2H^2O$, assez peu solubles dans l'eau froide; 100 gr. de solution renferment $2^{gr},4$ de sel à la température de 14°.

Si la neutralisation est faite en présence de la phtaléine on obtient le sel $C^6H^2(O)(SO^3)^3Ba^2$, sous la forme d'une poudre cristalline blanche beaucoup moins soluble dans l'eau que le sel précédent, 100 gr. de solution renferment $0^{gr},113$ de sel à la température de 14°. C'est la formation de ce sel qui peut troubler les dosages de l'acide sulfurique en présence d'acide phénoltrisulfonique.

Sel de sodium. — Le produit brut de la sulfonation est dilué de 3 à 4 fois son poids d'eau et additionné d'un léger excès d'une solution saturée de sel marin. Il se dépose un sel de sodium qui, purifié par un nombre suffisant de cristallisations, et séché à 80°, répond à la composition $C^6H^2(OH)(SO^3Na)^3 + 3H^2O$. Ce sel ne perd toute son eau de cristallisation qu'au-dessus de 150°.

Dissociation électrolytique des acides mono-, di- et trisulfoniques. — Les acides phénol-, mono-, di- et trisulfoniques ont été préparés par double décomposition entre leurs sels de baryum et l'acide sulfurique.

Les mesures de conductibilité électrique de ces trois acides, à 0°, ont donné les résultats suivants :

	Dilution : 1 molécule dans	Conductibilité moléculaire : Λ.
Acide monosulfonique.	16 litres	173
	160 —	180
	1600 —	191
	3200 —	198
Acide disulfonique	16 litres	322
	160 —	346
	1600 —	382
	3200 —	392
Acide trisulfonique.	16 litres	470
	160 —	537
	1600 —	582
	3200 —	590

La conductibilité moléculaire croit donc régulièrement de l'acide monosulfonique à l'acide trisulfonique.

La mesure de l'abaissement du point de congélation des solutions correspondant à 1 molécule dans 16 litres permet de calculer le degré d'ionisation.

Pour le trisulfo, par exemple, on trouve un abaissement du point de congélation : $a = 0°,45$, au lieu de $0°,115$.

Donc : $$i = \frac{0,45}{0,115} = 3,91$$

Or : $$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{470}{590} = 0,795$$

Comme : $$3,91 = 1 + (\alpha - 1)\,0,795$$

on trouve : $$\alpha = 4,66$$

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour les trois acides :

	a observé.	i.	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$.	α.
Acide monosulfonique	0°22	1,91	0,87	2,04
— disulfonique	0,34	2,95	0,81	3,37
— Trisulfonique.....	0,45	3,91	0,795	4,66

L'ionisation de ces acides croit donc dans l'ordre des acides mono-, di- et trisulfoniques.

Ce fait est en accord avec la façon dont ils se comportent envers les indicateurs colorés.

Le monosulfophénol exige une molécule de soude pour virer au rouge méthyle ; il commence à virer à la phtaléine pour 1,4 à 1,5 molécules de soude.

Le disulfophénol exige deux molécules de soude pour virer au rouge méthyle; le virage à la phtaléine apparaît pour 2,6 à 2,7 molécules.

Le trisulfophénol exige trois molécules de soude pour virer au rouge méthyle; le virage a lieu pour 3,9 à 4 molécules en présence de phtaléine.

Toutes les propriétés étudiées confirment donc bien l'existence de l'acide phénoltrisulfonique.

Nous nous sommes aussi demandés si, à côté de cet acide phénoltrisulfonique, il ne pouvait pas se former une petite quantité de dérivé sulfoné d'oxyphénylsulfone.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique, à la température de 170°, du produit de sulfonation du phénol par l'oléum à 20 0/0, à 120°, ne nous a donné que du phénol, l'hydrolyse de l'acide *p*-dioxydiphénylsulfone-disulfonique $(SO^3H)(OH)C^6H^3.SO^2.C^6H^3(OH)(SO^3H)$, que nous avons préparé en sulfonant la *p*-dioxydiphénylsulfone par l'acide sulfurique réel SO^4H^2, régénère très facilement la *p*-dioxydiphénylsulfone. Il ne doit donc pas se former de quantité appréciable de sulfone sulfonée dans l'action de l'oléum à 20 0/0 sur le phénol à la température de 120°.

Donc, lorsqu'on chauffe pendant 3 heures, à 120°, le phénol avec 10 fois son poids d'oléum à 20 0/0, il se forme un mélange de disulfophénol et de trisulfophénol dans lequel domine ce dernier.

Nitration du trisulfophénol. — Nous avons d'abord effectué la nitration du trisulfophénol pur, comparativement avec la nitration du disulfophénol pur, par 6 fois le poids d'acide nitrique à 40° Bé. à la température de 110°.

Le trisulfophénol a donné de l'acide picrique avec un R' de 220 à 221 0/0, soit 90 à 91 0/0 du R' théorique.

Le disulfophénol a donné 208 à 210 0/0 d'acide picrique, soit environ 86 0/0 du rendement théorique.

Les nitrations effectuées au moyen du produit brut de sulfonation du phénol par 10 fois son poids d'oléum, en suivant le mode opératoire ordinairement employé en fabrication, c'est-à-dire en coulant le sulfophénol sur 4 parties d'acide nitrique à 30° Bé et

3 parties de nitrate de soude, nous ont donné de 215 à 220 0/0 d'acide picrique.

Le trisulfophénol se transforme donc en acide picrique avec un R^t plus élevé que le disulfophénol.

En résumé la sulfonation du phénol par 10 fois son poids d'oléum à 20 0/0 d'anhydride fournit un mélange de disulfophénol et de trisulfophénol qui renferme plus de 80 0/0 de trisulfophénol.

La nitration du trisulfophénol donne l'acide picrique avec un R^t de 220 0/0 soit 90 0/0 du R^t théorique.

Si l'on rapproche ces résultats de ceux obtenus dans l'étude de la nitration du mono- et du disulfophénol, on voit que le R^t en acide picrique croit régulièrement en même temps que le nombre des groupes sulfo fixés sur la molécule du phénol. L'accumulation des groupes sulfos augmente la résistance à l'oxydation de la molécule du phénol.

Paris, le 25 avril 1918.

N° 27. — Méthodes de dosage des carbures aromatiques dans les essences de pétrole; par MM. D. FLORENTIN et H. VANDENBERGHE.

(29.12.1919)

Nous nous étions proposés en 1913-14 d'évaluer la quantité de benzol que peuvent renfermer les essences pour automobile, la différence très sensible de prix entre l'essence et le benzol pouvant déterminer certains fraudeurs à vendre sous le nom d'essence des produits contenant une forte quantité de benzol.

Les quelques méthodes indiquées à cette époque, nous ayant semblé peu exactes, nous nous préoccupâmes de rechercher un procédé de dosage assez rapide et cependant précis (1). La guerre nous empêcha de mettre complètement au point notre procédé; depuis nous avons terminé le travail qui fait l'objet de la présente note.

Le principe de la méthode qui nous a semblé présenter le moins de critiques a été indiqué déjà depuis longtemps. Il consiste à transformer les carbures benzéniques en dérivés nitrés, puis à évaluer ceux-ci soit pondéralement, soit volumétriquement.

Cependant la nitration doit être conduite avec soin sous peine de transformer une partie des carbures aromatiques, surtout le

(1) Les méthodes à l'alcool et à l'acide picrique ne permettent en particulier qu'une évaluation très grossière.

toluène et les xylènes, en dérivés dinitrés et par conséquent de n'obtenir que des résultats grossièrement approchés. A cet effet, il est nécessaire de n'employer que la quantité d'acide nitrique strictement nécessaire.

Voici le mode opératoire que nous avons suivi : VINGT CENTIMÈTRES CUBES de l'essence à examiner sont placés dans un petit ballon surmonté d'un entonnoir à robinet et d'un réfrigérant ascendant, le ballon étant placé dans de l'eau froide et même glacée si possible ; on verse goutte à goutte, par l'entonnoir, de l'acide nitrique fumant, D = 1.50 env., en agitant le ballon. Tant qu'il existe dans l'essence des carbures aromatiques non nitrés il se forme à chaque goutte d'acide, une teinte brune ; quand l'acide a été ajouté en quantité suffisante, la teinte s'affaiblit de plus en plus pour finalement ne plus varier; on ajoute encore 2 ou 3 gouttes d'acide fumant, puis on laisse reposer un quart d'heure. Le contenu du ballon est alors versé dans un grand excès d'eau froide et saturé par la potasse ou la soude caustique (1). On entraine à la vapeur d'eau pour séparer les dérivés nitrés d'une petite quantité de produits provenant de l'oxydation des impuretés de l'essence, après quoi l'essence est décantée et le liquide aqueux épuisé une fois ou deux à l'éther de pétrole pour enlever les dernières traces de corps nitrés.

L'essence est amenée alors par adjonction d'éther de pétrole à un volume connu, soit 50 ou 100 cc.

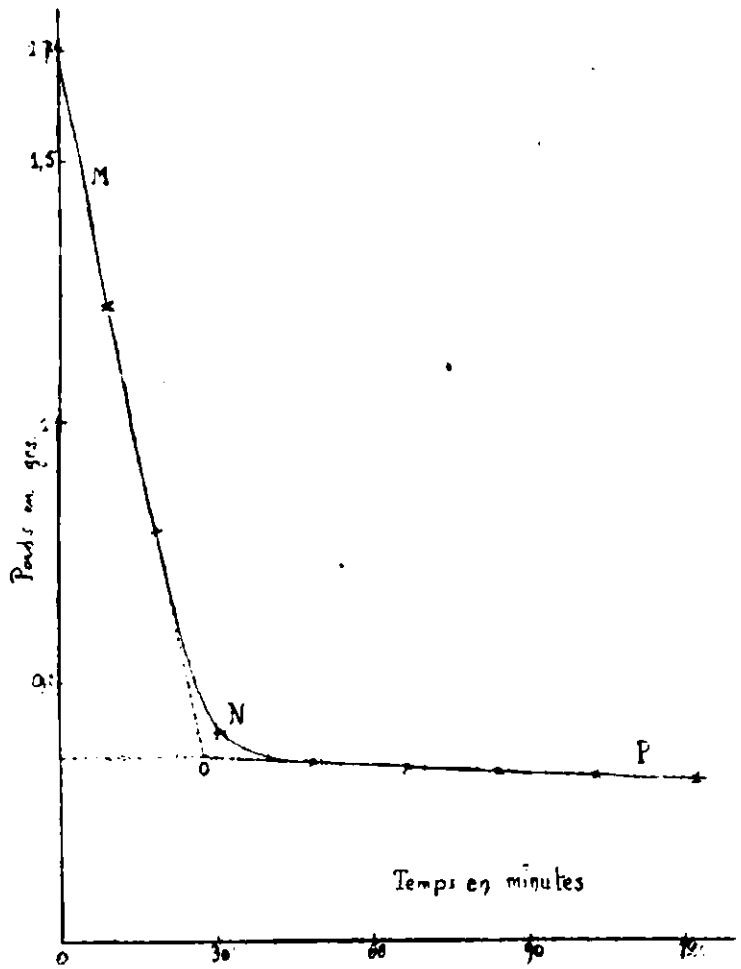
Ici deux procédés peuvent être employés pour évaluer les dérivés nitrés qui ont pris naissance.

Méthode pondérale. — Une partie aliquote du liquide est placée dans un cristallisoir en verre de 70 mm. de diamètre et l'éther de pétrole est éliminé à l'air le du vide. A cet effet le cristallisoir est placé sous une cloche dans laquelle on fait le vide à l'aide d'une trompe à eau ; un large cristallisoir contenant de l'acide sulfurique est placé dans la cloche afin de dessécher l'air et éviter le dépôt de vapeur d'eau sur les parois du petit cristallisoir. Quand la majeure partie de l'éther de pétrole est évaporée, on pèse le cristallisoir à période régulière, par exemple toutes les 10 minutes, jusqu'à ce que l'on obtienne des pertes de poids faibles et régulières qui sont dues alors à l'évaporation des dérivés nitrés.

Il suffit de porter sur une feuille de papier a courbe les poids du

(1) Le liquide lui-même sert d'indicateur, car, par suite de la présence d'une petite quantité de nitrophénols, il vire au rouge dès qu'il y a un léger excès d'alcali.

liquide restant dans le cristallisoir en fonction du temps. On obtient une courbe qui présente la forme ci-dessous : la branche MN correspond à l'évaporation de l'essence, la branche NP à celle des dérivés nitrés ; l'abcisse correspondant au point O, point de rencontre des droites NM et NP fournit avec une grande exactitude le



poids du dérivé nitré. Ce poids multiplié par 0,634 donne la quantité de benzine correspondante, en admettant bien entendu que le dérivé nitré soit entièrement constitué par du nitrobenzène.

L'examen même de cette courbe montre que tout procédé de pesée directe du dérivé nitré n'est susceptible que de fournir des résultats très peu exacts.

Ce mode de détermination d'un corps à forte tension de vapeur dans une autre substance volatile a déjà d'ailleurs été utilisé avec succès par d'autres auteurs (1).

Contrôle de la méthode. — Nous avons d'ailleurs contrôlé cette méthode directement.

(1) Voir en particulier M. MARQUEYROL. Dosage du camphre dans les poudres sans fumées (*Annales de chimie analytique*, t. 16, p. 209.).

A cet effet nous avons utilisé une essence rectifiée, distillant entre 90 et 120° environ, tarée au préalable par la méthode en question.

Voici à titre documentaire quelques chiffres :

Essence : 20 cc. D = 0,712

NO^3H nécessaire pour nitrer	1cc,25
Volume total après épuisement du distillat	65 cc.
Détermination de la courbe sur	20 cc.
Poids du dérivé nitré	0gr,220
Poids total du dérivé nitré	0,715
Soit évalué en benzene	0,453
Benzène par litre	22gr,65

On a alors ajouté à cette essence des quantités connues de benzène, de toluène, de xylène et l'on a procédé comme il a été dit.

Voici les résultats de ces déterminations :

1) 50 cc. d'essence + 5 cc. benzène.

Benzène total dans 20 cc. de ce mélange	1gr,591
Benzène trouvé	1,57 et 1,583

2) 50 cc. d'essence + 5 cc. toluène.

Toluène dans 20 cc. de ce mélange	2gr,33
Toluène trouvé	2,28-2,33

3) 50 cc. d'essence + 10 cc. toluène.

Toluène dans 20 cc. de ce mélange	4gr,278
Toluène trouvé	4,21

4) 50 cc. d'essence + 5 cc. xylène commercial.

Xylène dans 20 cc.	2gr,22
Xylène trouvé	2,21

Méthode volumétrique. — On peut évaluer directement la quantité de dérivé nitré que renferme l'essence après nitration à l'aide du chlorure stanneux ou du chlorure titaneux (1).

La présence d'essence ne gêne pas la réduction, ainsi qu'en témoigne le résultat suivant :

0gr,2285 nitrobenzène + 2 cc. d'essence.

Après 2 heures de chauffage (en tube fermé) avec $SnCl^2$, nitrobenzine réduite : 0gr,2256

Cependant dans la pratique on ne peut songer à utiliser le

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 158).

chlorure stanneux par suite de la présence de nitrotoluènes, qui, ainsi que nous l'avons montré, ne sont pas réduits quantitativement par le chlorure stanneux. Par contre le chlorure titaneux donne des résultats à peu près rigoureux et bien suffisants dans la pratique.

Ainsi avec un mélange de :

Nitrobenzine	2 p.
o-Nitrotoluène	1
p-Nitrotoluène	1

Nous avons obtenu :

Poids employé (compté en nitrobenzine) :
I, 0,1527; II, 0,157; III, 0,1632 avec 5 cc. d'essence.

Après deux heures de chauffage dans une fiole conique, munie d'un réfrigérant ascendant on a trouvé : I, 0,1522; II, 0,156; III, 0,1629.

En pratique on effectuera le dosage sur une partie aliquote du distillat contenant les dérivés nitrés et renfermant approximativement 200 mgr. de dérivés nitrés ; ce liquide sera placé dans une fiole conique avec 20 cc. de solution titaneuse (voir la note précitée).

Fractionnements.	Automobiline.		Moto-naphta.		Benzo-moteur.		Moto-line.
	Distillat en cc. p. litre.	Carbures benz. en C^6H^6.	Distillat en cc. p. litre.	Carbures benz. en C^6H^6.	Distillat en cc. p. litre.	Carbures benz. en C^6H^6.	
< 75°	32	»	40	»	32	»	»
75-100°	321	6.56	340	15.2	360	13.7	»
100-130°	432	15.53	504	33.0	480	26.4	»
130-160°	160	9.16	100	9.35	112	7.4	»
> 160°	32	»	16	»	16	»	»
Carbures totaux par litre		31.25		57.5		47.5	61.5

Cette fiole sera munie d'un bouchon laissant passer un tube amenant CO^2 et un réfrigérant ascendant. On chauffe 2 heures à l'ébullition tout en faisant passer un lent courant de CO^2. La solution titaneuse est alors diluée à 100 cc. (1), puis titrée à l'aide d'une solution ferrique.

(1) Non compris le volume de l'essence.

Cette méthode est rapide, exacte, et se prête bien à l'analyse en série; elle est préférable à la précédente particulièrement quand l'essence renferme des queues à point d'ébullition élevé qui rendent pénible l'évaporation.

Dosage des carbures benzéniques dans quelques essences commerciales. — Nous avons résumé dans le tableau ci-dessus les résultats que nous avons obtenus en 1914 en opérant par la méthode pondérale sur des essences commerciales fractionnées.

Les carbures sont tous exprimés en benzène et en grammes.

Conclusions.

Les deux méthodes décrites permettent de doser avec exactitude les carbures benzéniques contenus dans une essence et il nous parait qu'il serait souhaitable de la voir se substituer aux méthodes plus ou moins empiriques jusqu'ici utilisées.

De nos essais il résulte que toutes les essences commerciales renferment des quantités appréciables de carbures benzéniques, et en particulier du toluène (Fraction 100-130°). On ne peut donc *a priori* considérer comme une fraude la présence d'une petite quantité de ces carbures dans une essence.

Un plus grand nombre de déterminations permettrait de fixer la limite exceptable en carbures aromatiques dans une essence de pétrole.

(Travail exécuté au Laboratoire municipal de Paris.)

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

L'équation d'état du formiate d'éthyle; E. ARIES (*C. R.*, t. **169**, p. 602; 10.1919). — L'équation d'état de $HCO^2C^2H^5$, représente les propr. thermiques de ce fluide, sauf en ce qui concerne la chaleur latente de vaporisation, et D. de vapeur dans un intervalle qui s'étend de T critique à 35° au-dessous.

R. FABRE.

Séparation, par solidification, de l'anhydride carbonique pur d'un mélange gazeux; V. CRÉMIEUX et A. LEPAPE (*C. R.*, t. **169**, p. 654; 10.1919). — Quand on refroidit un mél. gazeux

contenant CO^2, soit par détente du liquide obtenu par compression, soit par compression dans un récipient refroidi à — 80°, la neige carbonique se ppte, à l'état pur et exempte des autres éléments du mélange. R. FABRE.

Sur l'emploi industriel de pressions extrêmement élevées ; G. CLAUDE (*C. R.*, t. **166**, p. 649 ; 10.1919). — Il n'y a aucune difficulté réelle à comprimer les gaz à 1000 atmosphères, à condition d'avoir des joints absolument étanches. Or les cuirs emboutis fonctionnent d'autant mieux que P. est plus élevée, et ils sont bien plus petits, en raison de la réduction considérable du vol. des appareils. R. FABRE.

Remarques sur les décompositions chimiques, simultanées ou successives, provoquées par des agents physiques ; J. A. MULLER (*C. R.*, t. **169**, p. 793 ; 11.1919). — La masse d'un corps qui se déc., d'une façon illimitée, est proport., pendant un temps infiniment petit, au temps et à la masse non déc. Le rapport de 2 coef de déc., au bout d'un temps quelconque, est égal au rapport des const. de vitesse corresp. R. FABRE.

Sur la viscosité des aciers aux températures élevées ; P. CHEVENARD (*C. R.*, t. **169**. p. 712 ; 10.1919). — M. Bouasse a établi que tous les métaux du type à frottement solide, à T ord., se rapprochent du type visqueux si T s'élève. Dans le cas des divers aciers, l'étude des cond. de ce changement permet de préciser les cond. du recuit capable d'annihiler les tensions int. créées par la trempe et l'écrouissage, et d'instituer une méthode d'essai pour comparer la viscosité à chaud des métaux, afin de découvrir des alliages conservant leur rigidité à haute T. La technique expérimentale consiste à enregistrer par photographie la courbe qui exprime en fonct. du temps, l'allongement visqueux d'un fil métallique à T constante et chargé d'un poids. L'auteur conclut de ses recherches que, pour tous les aciers, sauf les aciers rapides, le revenu d'adoucissement, par exposition de quelques heures à 600-700° et refroidissement lent, suffit pour assurer la destruction pratique des tensions int. résultant des traitements thermiques et mécaniques antérieurs. R. FABRE.

Sur certaines cassures défectueuses des éprouvettes de traction prélevées en « travers » dans l'acier ; PORTEVIN (*C. R.*, t. **169**, p. 270 ; 8.1919). — Ces cassures présentent le

caractère commun de posséder, normalement à l'axe de l'éprouvette, des zones fibreuses montrant l'hétérogénéité du métal. Celle-ci résulte de l'accumulation locale d'inclusions sulfureuses que l'on peut mettre en évidence par impression sur papier à AgBr acidulé. Elles ne peuvent disparaître ni par forgeage, ni par traitt thermiques. Pour éviter ces défauts, il convient de réduire au minimum les dégagements de gaz pendant la coulée, et de donner à la zone extérieure basaltique du lingot le plus d'importance possible, c'est-à-dire d'utiliser des lingots aussi petits que possible, compatibles avec la destination à donner à l'acier.

R. FABRE.

Sur les essais de flexion par choc de barreaux entaillés; A. CORNU-THÉNARD (*C. R.*, t. **169**, p. 272; 8.1919). — Contrairement à la façon dont se comporte la grande majorité des aciers trempés et revenus, ou recuits normalement, l'acier extra-doux, crist. à gros grains, accuse, à l'essai de choc, une sensibilité spéciale à la variation du diamètre ou de la profondeur de l'entaille ronde. Pour déceler, en toute sécurité, la fragilité d'un matériel, il importe que l'entaille ronde présente simultanément un diamètre suffisamment petit (2 mm. au maximum) et une profondeur assez grande (la moitié de l'épaisseur du barreau environ).

R. FABRE.

Traitements thermiques d'alliages d'aluminium; M. GRARD (*C. R.*, t. **169**, p. 571; 9.1919). — Les alliages étudiés sont des alliages légers à haute résistance dit « Duralumin ». Etude des variations des caractéristiques mécaniques de l'alliage écroui en fonction de T de chauffage après écrouissage et de la vitesse de refroidissement consécutive à ce chauffage. Le traitement donnant au métal le maximum de malléabilité, au traitement d'adoucissement, correspond au chauffage à 350° avec vitesse de refroidissement de 100° à l'heure. Pour obtenir les propr. de résistance maximum, au traitement final, on chauffe à 475° avec trempe à l'eau. La double trempe à 475° constitue un traitement thermique final optimum. La pratique industrielle du recuit d'adoucissement à 350°, avec refroidissement de 100° à l'heure, assure le minimum de déchets et le maximum de conservation de l'outillage.

R. FABRE.

Contribution à l'étude de la trempe de certains alliages d'aluminium; L. GUILLET, J. DURAND et J. GALIBOURG (*C. R.*,

t. **169**, p. 508 ; 9.1919). — Certains alliages, tels que « le duralumin », ont pris un développement très important pendant ces dernières années. Leur comp. est voisine de : Al = 93,9 ; Cu = 3,70 ; Mn = 0,61 ; Zn = 0,25 ; Mg = 0,43 ; Si = 0,58 ; Fe = 0,53. Ils subissent, pendant leur prép., une trempe particulière : le métal porté à 450° est brusquement refroidi dans l'eau et abandonné à lui-même. On note, au bout d'un certain temps de repos, une élévation notable de la charge de rupture, de la limite élastique et de la dureté. Le maintien à basse T, après trempe, empêche le métal de reprendre sa dureté par revenu ; le maximum de dureté est atteint d'autant plus rapidement que T de revenu se rapproche plus de 200°. On peut donc admettre que la trempe des alliages tels que le « duralumin » produit le maintien de l'état stable à T élevée, et que la dureté est acquise par un revenu dont la vitesse est augmentée par une élévation de T $<$ 200°. Il existe donc un parallélisme frappant entre le mécanisme de la trempe de cet alliage et celle des aciers. R. FABRE.

Sur le potentiel nécessaire pour électrolyser les solutions de fer; W. A. NOYES (*C. R.*, t. **169**, p. 971; 11.1919). — Le potentiel minimum nécessaire pour électrolyser une sol. ferreuse entre électrodes de Fe électrolytique (qui présentent la moindre passivité envers les ac.) baisse avec l'augmentation de T, d'abord de 0^{gr},007 par degré, puis graduellement atteint une valeur minima vers 110°, et croit au delà. R. FABRE.

• **Sur les conditions d'excitation de la fluorescencs ; L. BRUNNIGHAUS** (*C. R.*, t. **169**, p. 531 ; 9.1919). — Les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence sont caractérisés par cette propr. particulière que le rend^t du processus d'excitation est maximum lorsque la sol. est très diluée et la radiation excitatrice très faiblement absorbée. R. FABRE.

Remarques sur la constitution de l'atome et les propriétés des spectres de bandes ; H. DESLANDRE (*C. R.*, t. **169**, p. 745 ; 11.1919). — Par comparaison des fréquences de la bande la plus intense dans tous les spectres de bandes, ultra-violets, lumineux, infra-rouges, dus à N et C, on conclut que les fréquences de la bande maxima sont des multiples d'une même fréquence infra-rouge. Cette fréquence élémentaire est peut-être la même pour tous les corps, et serait comparable à la constante universelle des spectres de lignes de Rydberg. Pour expliquer ces faits, l'auteur

suppose que le noyau de l'atome est un cylindre à base circulaire tournant autour de l'axe, et son épaisseur dans le sens de l'axe est le même pour tous les atomes ; par contre, le diamètre de la base circulaire est variable. Le noyau étant le siège de vibrations longitudinales dans le sens de l'axe, la vibration fondamentale possède des harmoniques donnant les fréquences des bandes maxima dans les spectres successifs. A la grande vibration longitudinale se superposent les vibrations des anneaux d'électrons suivant les 3 dimensions de l'espace. Les divisions imposées au noyau par les surfaces nodales peuvent expliquer la variation des groupes élémentaires et leur simplification avec la fréquence croissante.

R. FABRE.

Sur le spectre de rayons X du tungstène ; M. de BROGLIE (*C. R.*, t. **169**, p. 962 ; **11.1919**).

Sur quelques propriétés de l'anhydride nitreux pur ou en solution dans le peroxyde d'azote ; G. BAUME et M. ROBERT (*C. R.*, t. **169**, p. 968 ; 11.1919). — N^2O^3 pur ne parait exister qu'aux très basses T, à l'état solide, ou à l'état liquide, sous pression de NO ; à $T > -100°$, N^2O^3 se dissocie, la phase liquide s'enrichissant en N^2O^4 et la phase gazeuse en NO. On peut d'ailleurs mettre en évidence NO dans les vapeurs émises par un mél. de N^2O^4 et N^2O^3. En condensant totalement ces vapeurs par l'air liquide, il se forme des gouttes bleues solidifiées de N^2O^3, et une grande quantité de solide blanc très volatil (NO) ; ce dernier provoque, par sa vaporisation presque instantanée, l'explosion violente de l'appareil pendant le réchauffement. On ne peut donc distiller N^2O^3 dans le vide, par suite de la form. immédiate d'une atmosphère de NO, et la dist. ne peut avoir lieu que par entraînement dans un excès de NO sous pression. R. FABRE.

Sur la stabilité des sulfones formées par les iodures de sodium, de rubidium et de cæsium ; R. de FORCRAND et F. TABOURY (*C. R.*, t. **169**, p. 162 ; 7.1919). — Les T de dissociation des sulfones de formule générale ($MI + 3SO^2$), (voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 108) sont d'autant plus élevées que le P. mol. de l'iodure est plus grand. La chaleur de form., et, par suite la stabilité diminuent, au contraire, de Na à Cs, car les valeurs de $\frac{Q}{T}$ ne sont pas tout à fait constantes, Na se rapproche plus de Rb et de Cs que de K, au point de vue de cette action chimique.

R. FABRE.

Sur l'attaque des verres réduits en poudre ; P. NICOLARDOT (*C. R.*, t. **169**, p. 335 ; 8 1919). — L'attaque des poudres de diverses grosseurs par l'eau pure est sensiblement la même ; avec HCl $n/10$, cette attaque augmente avec la finesse du grain. Contrairement à ce que l'on observe sur les récipients entiers, les verres pulv. s'attaquent plus avec HCl $n/10$ qu'avec H^2O.

R. FABRE.

Sur l'oxydation spontanée des complexes organiques du cobalt ; H. COLIN et O. LIÉVIN (*C. R.*, t. **169**, p. 188 ; 7.1919. — Les sucres, un grand nombre de polyalcools et d'acides-alcools empêchent, comme l'ac. tartrique, la pptation de Co par les alcalis. Les liq. colorées s'oxydent à l'air en verdissant. Il y a lieu de distinguer 2 cas différents, suivant que la quantité d'O fixée est finie ou dépasse toute limite. L'ac. lactique et la glycérine forment avec Co des comp. du 1er type. Les sol. absorbent au plus 1 at. d'O pour 1 at. de Co. La mannite, l'érythrite, le glucose, l'ac. tartrique appartiennent au second type ; la proport. d'O croit indéfiniment. La vitesse d'absorption augmente avec la concentration en NaOH jusqu'à un maximum. Co, en présence d'alcalis, forme donc avec diverses mat. org. de véritables complexes, s'oxydant spontanément en verdissant tandis que la mat. org. est attaquée. Si les produits résultant de cette oxydation secondaire sont capables de réduire le complexe vert, il y a transport continu d'O, sinon, l'absorption est limitée.

R. FABRE.

Recherches sur les combinaisons du chlorure mercurique et des chlorures alcalins ; C. TOURNEUX (*Ann. de Chim.* (9), t. **11**, p. 225-361, t. **5** et **6** ; 1919). — Si l'on trace entre T ord. et 100°, le diagramme d'équilibre du système ($HgCl^2$-KCl-H^2O), on peut conclure que le comp. crist. ($HgCl^2.2KCl.H^2O$) peut être prép. jusqu'à 100° env., et ($2HgCl^2.KCl.H^2O$) jusqu'à 50°. La phase crist. ($HgCl^2.KCl.\,^3/_4\,H^2O$) est une espece chimique pure, ce sel double ayant un champ d'existence très étendu entre T ord. et 100°, Deux nouvelles espèces crist. sont engendrées de 34° à 100° ; ce sont : ($9HgCl^2.6KCl.5H^2O$), ou ($6HgCl^2.4KCl.3H^2O$), et ($6HgCl^2.9KCl.5H^2O$), ou ($4HgCl^2.6KCl.3H^2O$). Les crist. engendrés par la déshydratation spontanée de ($2HgCl^2.KCl.2H^2O$) conservent, dans l'atmosphère, la comp. invariable : ($2HgCl^2.KCl.0{,}8\,H^2O$). L'auteur a vérifié l'existence, à T ord, des sels crist. : ($HgCl^2.RbCl.H^2O$), ($HgCl^2.NaCl.2H^2O$), ($HgCl^2.NH^4Cl.H^2O$) et ($4HgCl^2.3RbCl.H^2O$). Il semble que les proport. dans lesquelles

s'unissent $HgCl^2$, H^2O et un chlorure alc., dépendent de la nature du chlorure alc. Les propr. de ces sels doubles crist. montrent qu'ils sont homéomorphes; ils crist. dans le syst. orthorhombique, et l'un quelconque d'entre eux est doué d'un pouvoir cristallisant vis-à-vis des sol. sursat. de tous les autres. Les chlorures doubles de Hg et de K se déshydratent dans le vide ou à l'air sec, la vitesse de déshydratation croissant avec la teneur du cristal en $HgCl^2$. La forme cristalline n'est pas altérée par la déshydratation. Par un contact plus prolongé dans l'air sec, ils perdent du $HgCl^2$. Pour expliquer l'homéomorphisme des chlorures doubles de Hg et de Rb, ou de K, Na et NH^4, dont les compositions sont diff., l'auteur suppose que tous ces sels dérivent d'une mol. complexe : $(HgCl^2)^n$, par substitution de groupes de mol. $(\alpha M'Cl + \beta H^2O)$ à une ou plusieurs mol. $(HgCl^2)$. La possibilité de ces substitutions parait liée à la quasi égalité des vol. mol. des groupes qui se remplacent; les proport. dans lesquelles $HgCl^2, H^2O, M'Cl$ s'unissent, dépendent de M', et les sels complexes possèdent des proport. analogues, bien que de comp. diff. Il existe seulement, en sol. aq., les 2 comp. $(2HgCl^2.KCl...)$ et $(HgCl^2.2KCl...)$. Le premier est indiqué par l'accroissement de solubilité de $HgCl^2$ dans les sol. aq. chaudes add. d'un peu de KCl. Le second est révélé par la comparaison des chal. de mél. des sol. équimoléculaires de KCl et $HgCl^2$. Les 2 sels doubles crist. $(2HgCl^2.KCl.H^2O)$ et $(HgCl^2.2KCl.H^2O)$ peuvent donc former 3 séries de crist. mixtes ou de sels doubles : $(3HgCl^2.2KCl.\ ^5/_3\ H^2O)$, $(HgCl^2.KCl.\ ^2/_3\ H^2O)$ et $(2HgCl^2.3KCl.\ ^5/_3 H^2O)$. Cet exemple montre qu'il peut exister des séries de passage entre les séries de sels doubles et les séries de crist. mixtes nettement caractérisés. R. FABRE.

Sur l'action des enzymes végétales sur quelques substances organiques ; G. CIAMICIAN et **C. RAVENNA** (*Ann. de Chim.* (9), t. **11**, p. 5-17 ; 7 et 8.1919). — Les comp. org., inoculés dans le maïs, le tabac ou les bulbes de jacinthes, sont retrouvés en très faible quantité dans l'extrait aq. de ces plantes, et sont éliminés par un processus d'oxydation. Celle-ci peut avoir lieu non seulement avec les individus vivants, mais aussi au sein de la masse obtenue par broyage des plantes. Pour la plus grande partie des subst. essayées, l'action oxydante des plantes a été comparée à l'action catalytique de la lumière. Les auteurs ont expérimenté de nombreux corps (ac. et alc. salicylique, ac. cinnamique, oxalique, succinique, glucose, menthone, etc...). L'energique pouvoir oxydant des plantes semble être dû à des enzymes protoplasmiques,

insol. dans H^2O. Les plantes possèdent donc des moyens très efficaces pour éliminer les mat. résiduaires org., par oxydation.

R. FABRE.

Sur les peroxydases dans le lait; H. VIOLLE (*C. R.*, t. **169**, p. 248; 8.1919). — Des laits crus peuvent ne contenir que des traces d'oxydases, alors que des laits chauffés peuvent en contenir frauduleusement en abondance. Une réaction positive indique que le lait est cru, mais il est facile de faire apparaître cette réaction par l'adjonction à des laits chauffés, de tissus ou liquides org. frais, d'origine et de composition variées (pommes de terre, graines de soja, salive, etc.). La réaction des peroxydases ne permet donc point de juger de la qualité d'un lait. R. FABRE.

Sur la transformation de l'acide cyanhydriqne en acide sulfocyanique au cours des putréfactions cadavériques; M. CHELLE (*C. R.*, t. **169**, p. 726; 10.1919). — Pendant la putréfaction, il y a transf. de HCN, ainsi que des cyanures alcalins. Cette transf., qui commence très vite, est partiellement réversible, et son produit peut régénérer HCN par action de CrO^3. Le produit formé est CSNH, provenant de l'action de HCN sur les éléments sulfhydriques de la putréfaction. R. FABRE.

Recherche de l'acide cyanhydrique dans un cas d'empoisonnement. Sa transformation *post mortem* en acide sulfocyanique; L. CHELLE (*C. R.*, t. **169**, p. 951; 11.1919). — Dans un cas d'empoisonnement par un cyanure, HCN s'est transf. en CSNH, au cours de la putréfaction cadavérique, comme cela a lieu *in vitro* avec le sang. De même, par oxydation, on régénère HCN. Cette remarque est à utiliser en expertise toxicologique.

R. FABRE.

Destruction de la punaise des lits (cimex lectularius) par la chloropicrine; G. BERTRAND, BROCQ-ROUSSEAU et **DASSONVILLE** (*C. R.*, t. **169**, p. 441; 9.1919).

Remarques sur les propriétés spectrales de quelques hémoglobines d'annélides; F. VLÈS (*C. R.*, t. **169**, p. 303; 8.1919). — Entre les sangs à hémoglobines de certains invertébrés et ceux des mammifères, il existe des discordances optiques paraissant être le résultat d'une structure moléculaire aberrante de la protéide chez les premiers. Peut-être se trouve-t-on en présence de protohémoglobines, inconnues jusqu'ici. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 JANVIER 1920

Présidence de MM. C. Poulenc et G. Bertrand, *présidents.*

Les procès-verbaux de la séance du 26 décembre 1919 et de l'Assemblée générale du 9 janvier 1920 sont mis aux voix et adoptés.

M. C. Poulenc prend la parole dans les termes suivants :

Messieurs,

Quand, dans les premiers jours de 1914, vous me faisiez le très grand honneur de m'appeler à présider vos travaux, nous ne nous doutions, ni vous ni moi, de la durée exceptionnelle du mandat que vous vouliez bien me confier.

Personne ne prévoyait la guerre. A la fin du mois de mai 1914, la Société chimique recevait, ici même, suivant sa coutume, un savant éminent, venu de Berlin sur notre invitation, pour exposer en une conférence ses belles recherches sur la chlorophylle et les matières colorantes des fleurs. Deux mois après nous étions en guerre avec l'Allemagne. Les membres de notre Société étaient dispersés un peu partout, aux armées, dans les hôpitaux, dans les laboratoires, dans les usines, si bien qu'il paraissait impossible de tenter de reprendre la vie normale de la Société chimique de France. Cependant le Conseil se réunit en décembre 1914. Il considéra comme un devoir de ne pas interrompre la vie de la Société. Sage décision intervenue à un moment où la perspective d'une guerre de plusieurs années ne pouvait être envisagée. La Société chimique a donc conservé une parcelle de vie pendant la guerre. Ici, chaque mois, nous nous sommes réunis et notre *Bulletin* n'a jamais cessé de paraître, un peu anémié certes, mais tout de même vivant.

Laissez-moi remercier, mes chers collègues, ceux d'entre vous

qui, malgré des préoccupations parfois angoissantes nous ont apporté leur concours, en assistant aux séances, en y prenant la parole, en publiant dans le *Bulletin*. Ils n'étaient qu'une poignée, mais, grâce à eux, le lien moral qui unit tous les membres de notre Société n'a pas été rompu.

Nous avons fait plus, nous avons célébré pendant la guerre, et, même à une époque assez douloureuse de la guerre, le centenaire de Charles Gerhardt, l'un des créateurs de la Chimie moderne. Cette fête, que les circonstances nous commandaient de faire très discrète, eut cependant un certain éclat grâce à la belle conférence de notre collègue M. Tiffeneau qui, vous le savez, entoure la mémoire de Gerhardt d'une piété fervente, et aussi à la participation de nos Sections de province et des Sociétés chimiques des nations alliées et neutres, qui se sont associées à notre fête par des lettres et des télégrammes enthousiastes.

Nous avons également marqué par une lecture faite par M. Hanriot le centenaire de la naissance d'Adolphe Wurtz. Ainsi nous nous sommes acquittés de nos devoirs envers nos illustres devanciers.

Messieurs, il semblait que la Société chimique de France, en tant que groupement scientifique, eût dû rester complètement étrangère au grand conflit qui secouait le monde, puisqu'il est admis que la Science n'a pas de patrie. Les circonstances n'ont cependant pas permis qu'elle se maintint ainsi au-dessus de la mêlée. L'appel aux nations civilisées signé de 93 noms d'intellectuels allemands souleva dans le monde une surprise et une indignation à laquelle nous pouvions d'autant moins rester étrangers que, parmi les signataires du manifeste, figuraient trois de nos membres dont deux membres d'honneur. Vous savez comment nous sommes intervenus : nous avons décidé de nous séparer de ces trois savants, qui mettaient leur notoriété scientifique au service du militarisme allemand et, peine plus grave, nous avons reproduit intégralement dans notre *Bulletin* le manifeste des 93 intellectuels allemands.

Ainsi, quand dans l'avenir, un chimiste, de quelque nationalité qu'il soit, ouvrira au cours d'une recherche bibliographique, le tome 17 (année 1915) de notre *Bulletin*, son regard pourra tomber, par hasard, sur une phrase telle que celle-ci : « Il n'est pas vrai que nous ayons violé criminellement la neutralité de la Belgique ». Il n'en croira pas ses yeux.

Voilà en quelque sorte notre seul acte de guerre en tant que Société et encore conviendrez-vous qu'il n'a été qu'une riposte.

Mais bientôt la nécessité de répondre à l'envoi de gaz asphyxiants par l'ennemi appelait la chimie française à la bataille.

Surpris par l'emploi de cette arme déloyale, nous avions tout à faire, nous protéger et riposter.

Pour nous protéger, il fallait identifier tous les produits lancés par l'ennemi et trouver les réactifs d'arrêt et leurs supports. Pour riposter, il fallait fabriquer sur l'échelle industrielle ces mêmes substances ou d'autres reconnues plus nocives encore. Sur le nouveau terrain où il les attirait, l'ennemi a trouvé les chimistes français. L'avance de l'adversaire était considérable. Elle résultait de sa préméditation et de la puissance de ses moyens de réalisation industrielle. Cependant savants et industriels se mirent à l'œuvre et leur collaboration fut si féconde, qu'au lendemain de l'armistice M. Loucheur, ministre de l'Armement, présidant le banquet de la Société de chimie industrielle, déclarait que les deux facteurs principaux qui avaient décidé finalement de la retraite de l'ennemi avaient été les tanks et les gaz.

Que pourrait-on ajouter à un pareil témoignage?

M. Viviani, président du Conseil disait dans les premiers jours de la guerre : « Il y aura demain de la gloire pour tout le monde. »

Les chimistes français peuvent légitimement prendre leur part de la gloire commune.

Pendant les six longues années de ma présidence, la Société a fait des pertes extrêmement douloureuses. Laissez-moi placer au premier rang, dans notre affliction et nos regrets, ceux d'entre nos membres qui sont tombés sous le feu de l'ennemi : Benker, Bongrand, Cimetierre, Dejeanne, prince de Tonnay-Charente, Louvier, Mentrel, Sénéchal, Taffe, Wohlgemuth, auxquels je dois ajouter Lemoult, victime de l'explosion de La Palisse, et Bauer, mort de maladie contractée au service du pays? Nous garderons pieusement leur souvenir et les confondrons dans l'affection, la reconnaissance, l'admiration dans lesquelles nous enveloppons tous ceux qui ont sauvé notre pays.

Beaucoup de nos membres plus âgés ont été éprouvés en la personne de leurs fils. Je ne connais pas tous leurs noms, mais en la personne de nos collègues Grimbert, Guerbet, Haller, Hanriot, Léo Vignon, Villiers, j'envoie à tous l'expression de notre très vive sympathie.

En dehors de la guerre, la mort faisait aussi son œuvre. Beaucoup de noms qui illustraient la science française ont disparu : Adam, Arnaud, Blarez, Bouchardat, Buisine, Œschuer de Coninck,

Engel, Gorgeu, Hébert, Jungfleisch, Lafont, Léon Lefebvre, Müutz, Riban, Rosenstiehl, Tanret, Ville.

Parmi nos membres étrangers, nous avons perdu : Guareschi, et quatre de nos membres d'honneur : Cratts, Istrati, Meldola et Ramsay. Nous avons rendu hommage à la mémoire de chacun d'eux. Le Conseil a en outre décidé qu'une conférence serait consacrée à la vie et à l'œuvre de Ramsay. M. Charles Moureu a bien voulu se charger de cette conférence qui a marqué la reprise de nos fêtes de la Pentecôte. Que M. Moureu reçoive à nouveau nos remerciements.

Pendant ce temps la science allemande avait aussi ses pertes et je ne crois pas déroger aux convenances en vous signalant la disparition de trois de ses savants les plus éminents : Émil Fischer, universellement connu par ses travaux sur les sucres et la série de la purine, von Baeyer, célèbre par ses travaux sur la constitution et la synthèse de l'indigo, les terpènes et sa théorie de la tension. Enfin, Erhlich auquel on doit la découverte et l'usage des médicaments arsénoïques.

Mes chers collègues, vos brillants services pendant la guerre ne pouvaient manquer de recevoir leur consécration. Vous avez eu de nombreuses citations et décorations dont je ne tenterai pas l'énumération de crainte d'en oublier. Recevez encore une fois les bien cordiales félicitations de votre Président.

La Société chimique a reçu des marques de sympathie et des encouragements qui nous ont profondément touchés.

Un généreux anonyme d'outre-mer a consacré cent mille francs à la création de la Fondation Charles Friedel.

La Société d'éclairage, chauffage et force motrice, nous a fait un don de mille francs.

M. de Rey-Pailhade un don de 2.500 fr.

Enfin, M. Haller nous a apporté de la part du grand bienfaiteur de la Science chimique, M. Ernest Solvay, 325.000 fr. de capital en rente belge provenant de la liquidation de l'Association internationale des Sociétés chimiques.

Que tous nos généreux donateurs soient par ma voix très vivement remerciés. Leurs encouragements nous arrivent à un moment difficile. Ils n'en sont que plus précieux et plus appréciés.

En nous rendant Metz et Strasbourg, la victoire a étendu le champ d'action de notre Société. Déjà s'est constituée à Strasbourg une filiale de la Société chimique de France. Laissez-moi lui renouveler nos souhaits de cordiale bienvenue. Sa collaboration nous sera précieuse pour les grands travaux qui nous attendent.

La tourmente est passée et derrière elle apparaît tout une France à refaire. C'est à cette œuvre que, dans la limite de ses attributions et de ses moyens, en accord avec tous les bons éléments du pays, va désormais travailler la Société chimique de France.

Après six années d'une présidence dont je resterai toujours honoré, et dont je garde le plus précieux souvenir, je remets en toute confiance les destinées de la Société entre les mains du nouveau Président que vous avez élu. Le grand nom qu'il porte dans la science et l'indéfectible attachement qui le lie à notre Société me sont un sûr garant que nous avons choisi un bon pilote.

Mes chers collègues : Au travail.

En prenant la présidence, M. G. Bertrand s'exprime en ces termes :

Messieurs,

Je tiens tout d'abord à vous remercier du grand honneur que vous m'avez fait en me confiant la présidence de la Société chimique pendant l'année 1920.

M. C. Poulenc vient de vous retracer brièvement quelle a été la vie de la Société durant la guerre, mais sa modestie l'a empêché de vous dire le rôle utile qu'il y avait joué.

Élu en janvier 1914, il a présidé nos séances de Conseil, de commissions et nos travaux pendant six années, au double titre d'industriel et de savant. Je me rappelle encore sa thèse de doctorat ès-sciences sur les fluorures métalliques, préparée dans le laboratoire de notre maître et ami Moissan et passée en 1894. Malgré les préoccupations de toutes sortes liées à la conduite d'importantes usines, en grande partie consacrées à l'œuvre de la défense nationale, M. C. Poulenc n'a pas résigné sa fonction. A la demande du Conseil, il a continué, durant cette longue et difficile période, à remplir le mandat dont vous l'aviez chargé, et ceci avec une bonne grâce, une dignité, un dévouement, et dans certains cas, une générosité, dont nous garderons le souvenir. C'est un agréable devoir pour moi de lui adresser aujourd'hui nos sentiments de reconnaissance pour tout ce qu'il a fait à la fois pour le pays et pour la Société chimique.

Nos remerciements iront aussi à M. Valeur pour le dévouement qu'il n'a cessé d'apporter jusqu'à la dernière séance aux affaires de la Société ; à nos membres sortants du Conseil et en particulier

à M. Haller ; à notre trésorier, M. Chenal ; enfin à notre rédacteur en chef et à tous les collaborateurs du *Bulletin*.

Vous connaissez, Messieurs, le retentissement que l'élévation générale du prix des matières premières et de la main-d'œuvre a eu sur la situation matérielle de la Société et plus particulièrement du *Bulletin*. Pour y parer, il a fallu augmenter la cotisation. Vous pourrez améliorer encore cette situation matérielle, soit en suscitant des donations, soit en faisant inscrire de nouveaux membres.

Mais vous aurez aussi à cœur d'augmenter l'influence scientifique de la Société en apportant à nos séances et à notre *Bulletin* de nombreux et par dessus tout de bons travaux.

Il faut, Messieurs, après la terrible épreuve que nous venons de traverser, épreuve durant laquelle les chimistes ont accompli si simplement, mais si utilement leur devoir, que nous reprenions avec activité les recherches interrompues et que nous redoublions d'efforts pour que la Chimie française conserve dans la Science la large place qu'elle y a toujours tenue.

Sont nommés membres non résidants :

M. Martin Battegay, directeur-adjoint de l'École de Chimie de Mulhouse.

M. Adolphe Paira, directeur des mines de Bouxviller, à Bouxviller (Bas-Rhin).

M. Émile Colson, Dr ès-sciences, professeur de chimie à l'Université de Liège, 40, rue du Parc, à Liège (Belgique).

M. Antoine Berthon, pharmacien de 1re classe, licencié ès-sciences, 62, boulevard Périer, à Marseille.

Sont proposés pour être membres résidants :

Dan M. Manolescu, 10, rue de la Sorbonne, à Paris, présenté par MM. Haller et Blaise.

M. Jacques Trefouel, 4, rue Arsène-Houssaye, à Paris, présenté par MM. Haller et Blaise.

M. l'abbé Palfrey, 14 *bis*, avenue Galois à Bourg-la-Reine (Seine), présenté par MM. Haller et Blaise.

Mlle Apolit, villa Delabonne, à Vitry-sur-Seine, présentée par Mme Ramart et M. Haller.

M. Francis Billon, administrateur des Établissements Poulenc frères, 4, place Denfert-Rochereau, à Paris, présenté par MM. Poulenc et Fourneau.

M. Georges Roché, administrateur délégué des Établissements

Poulenc frères, 4, rue Dante, à Paris, présenté par MM. POULENC et FOURNEAU.

Mlle MONTAGNE, à Paris, présentée par MM. BLAISE et FOURNEAU.

M. R. VLADESCO, médecin-vétérinaire, licencié ès-sciences, préparateur à la chaire de chimie de l'École vétérinaire de Bucarest, à l'Institut Pasteur, présenté par MM. BERTRAND et JAVILLIER.

M. Albert RANC, docteur ès-sciences, ingénieur-chimiste, 17, rue Louis-David, Paris (16e), présenté par MM. BERTRAND et FOURNEAU.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. Louis COMPIN, docteur en pharmacie, à Flers (Orne), présenté par MM. DELÉPINE et MARQUIS.

Deux plis cachetés (nos 274 et 275) ont été déposés, à la date du 20 janvier 1920, par la Société du Laboratoire-Usine.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Engrais, par Demoussy (Ch. Béranger, éditeur).

Aliments sucrés, par E. ROUX et C. F. Muttelet (Ch. Béranger, éditeur).

L'équilibre des substances hétérogènes, de Villard Gibbs, traduit et complété par G. Matisse (Gauthier-Villars et Cie, éditeurs).

Cours de chimie à l'usage des étudiants P.C.N. et S.P.C.N. ; t. I, *Généralités et chimie minérale* ; t. II, *Chimie organique et chimie analytique*, de R. de Forcrand (Gauthier-Villars et Cie, éditeurs).

M. le Président fait part à la Société de la mort de Félix de LALANDE, membre de la Société, ancien élève de l'École Polytechnique, ingénieur civil des Mines, auteur de travaux scientifiques et industriels appréciés, entre autres sur la synthèse de la purpurine, la teinture par l'indigo en bain d'hydrosulfite de soude, une pile à l'oxyde de cuivre.

M. le Président informe la Société de la promotion au grade d'officier de la Légion d'honneur de notre collègue M. PASCALIS, président de la Chambre de Commerce de Paris, ancien président de notre Société ; et de la nomination au grade de chevalier, de nos collègues MM. DUCHEMIN, industriel, président du Syndicat général des produits chimiques, et L. J. SIMON, professeur au Muséum, pour services rendus à la défense nationale durant la guerre.

M. Kling présente à la Société un exemplaire de la traduction, faite sous sa direction, des *Annuals reports* de 1918.

Sur les altérations spontanées de l'acroléine.

MM. Charles Moureu et Charles Dufraisse exposent les résultats des recherches qu'ils ont effectuées sur les modes d'altérations spontanées de l'acroléine.

Les auteurs se sont appliqués à éviter les causes d'erreurs provenant de l'extrême sensibilité de l'acroléine à l'action d'un grand nombre d'impuretés qui peuvent la souiller accidentellement.

Voici les principales conclusions qu'ils ont tirées de leurs expériences :

a) Il n'existe pratiquement que deux modes d'altérations spontanées de l'acroléine : transformation en résine insoluble (disacryle) et transformation en résine soluble (altération visqueuse).

b) L'altération en disacryle est spontanée et se produit fatalement même dans les échantillons les plus purs.

Cette observation, qui avait été déjà faite par de nombreux chimistes, a été confirmée sur des échantillons purifiés avec des précautions particulières.

c) La rupture très fréquente des récipients de verre où l'on conserve de l'acroléine en voie de transformation en disacryle doit être rapportée à l'action de la lumière qui détermine la formation, au contact des parois, d'une couche compacte de disacryle. On peut admettre alors qu'il suffit d'une légère variation de la température pour que la différence des dilatations entraîne la rupture du verre; peut-être aussi les pressions développées par les forces capillaires contribuent-elles pour leur part à la production du phénomène.

d) La transformation en résine soluble, bien qu'elle semble souvent se produire spontanément, est en réalité une altération provoquée. Elle est déterminée par le contact de certaines impuretés qui peuvent être aussi bien des composés métalloïdiques (dérivés du soufre et des métalloïdes de la troisième famille) que des composés métalliques. Quelques-uns de ces composés sont doués d'une action nocive très énergique.

e) Il y a incompatibilité entre les deux sortes de transformations disacryle et résine soluble : l'acroléine subit l'une ou l'autre, ou parfois même l'une après l'autre, mais jamais les deux à la fois. Il en résulte que le premier effet de l'addition à l'acro-

léine d'une substance déterminant l'altération visqueuse sera de supprimer la formation du disacryle.

Les études qui concernent ces modes d'altérations sont poursuivies activement; mais bien qu'incomplètes elles ont mis en lumière deux points importants concernant le problème de la stabilisation de l'acroléine :

1° On n'aura à stabiliser l'acroléine que contre le disacryle, puisque la formation de la résine soluble pourra toujours être évitée par une purification convenable;

2° Mais il ne suffira pas, pour considérer une substance comme stabilisante, de constater que par son contact, elle maintient limpide l'acroléine, puisque, on l'a vu ci-dessus, cet effet est produit par un grand nombre de substances nocives; il faudra s'assurer, en outre, qu'elle ne détermine pas l'altération visqueuse.

Le cuivre dans la terre et dans les plantes.

MM. Maquenne et Demoussy ont étudié la répartition du cuivre dans la terre et les tissus végétaux. Il résulte de ce travail que toutes les terres cultivées renferment du cuivre, surtout celles qui portent de la vigne, à cause des traitements anticryptogamiques dont cette plante est l'objet. Le cuivre apporté par ces traitements est retenu par la terre, qui arrive ainsi à en contenir jusqu'à 200 et 300 k. par hectare dans ses seules couches superficielles; il s'y trouve insolubilisé d'une façon presque complète, en sorte qu'il n'est pas nuisible à la végétation.

Chez les plantes, le cuivre circule dans tous leurs organes et se dirige de préférence vers ceux qui possèdent la plus grande activité vitale : bourgeons, jeunes feuilles, fruits, grains, amandes des noyaux. Au cours de sa migration il suit le même chemin que les principes constituants des réserves et, en conséquence, parait jouer dans la vie végétale, à dose suffisamment réduite, un rôle biologique qu'il reste à déterminer.

Recherches analytiques sur l'oxychlorure de carbone.

Au nom de divers collaborateurs et au sien, M. Delépine rapporte quelques observations d'ordre analytique sur l'oxychlorure de carbone.

I. *Recherche et dosage du chlore libre, par* M. Delépine. L'oxychlorure de carbone libère de l'iode lorsqu'on le fait passer à travers des solutions d'iodure d'une concentration supérieure à

1/1000 ; cette réaction laisserait croire à la présence de chlore libre. Elle est commentée et discutée aux points de vue théorique et pratique.

II. *Destruction du phosgène par l'eau ; dosage des échappées*, par MM. Délépine, Douris et Ville. L'eau en vapeur agit beaucoup moins lentement que l'eau liquide pour détruire l'oxychlorure. Il est donné une marche à suivre pour doser de petites quantités de chlore.

III. *Action de l'oxychlorure de carbone sur les récipients de fer*, par MM. Delépine et Ville. Le phosgène pur est sans action sur le fer décapé ; chargé de chlore, il l'attaque et dissout une partie du chlorure ferrique. Le phosgène attaque aussi les oxydes et carbonates de fer en se chargeant de chlorure ferrique (ordre des millièmes).

IV. *Dosage de l'oxychlorure dans le chlorure de titane*, par MM. Delépine et Lafore. — On décompose le mélange par l'eau et dose le gaz carbonique en le précipitant à l'état de carbonate de baryum.

V. *Dosage de l'acide chlorhydrique dans le phosgène*, par MM. Delépine, Monnot, Duval et Lafore. On fait réagir le mélange sur le cyanure de mercure sec et dose l'acide cyanhydrique formé. Le phosgène étant sans action, l'acide cyanhydrique correspond à l'acide chlorhydrique présent.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 28. — Préparation des nitriles incomplets par catalyse ; par M. Alphonse MAILHE.

(10.1.1920).

J'ai montré antérieurement (1) que l'on pouvait préparer les nitriles aliphatiques et aryliques en faisant réagir le gaz ammoniac sur un éther-sel, au contact d'un catalyseur déshydratant, tel que la thorine ou l'alumine, chauffé à une température com-

(1) A. Mailhe, *C. R.*, t. 168, p. 36 et p. 121.

prise entre 480° et 500°. Dans tous les cas, on obtient de bons rendements en nitrile.

J'ai pensé que la réaction pourrait également s'appliquer à la préparation des nitriles incomplets et j'ai essayé de faire réagir le gaz ammoniac sur les éthers-sels des acides crotonique-α, oléique, élaïdique et cinnamique.

1° *Nitrile crotonique* $CH^3.CH=CH.CN$. — J'ai préparé le crotonate d'éthyle en chauffant pendant 6 heures l'acide α-crotonique avec de l'alcool ordinaire et un peu d'acide sulfurique. Il bout à 142°.

Les vapeurs de cet éther ont été dirigées en même temps que du gaz ammoniac, sur l'alumine chauffée à 490°-500°. A la sortie du tube à catalyse, les produits ont été condensés dans un flacon refroidi par de l'eau, et le liquide obtenu s'est séparé en deux couches, une inférieure aqueuse, qui a été enlevée par décantation et une partie supérieure qui après avoir été séchée sur du chlorure de calcium fondu a été soumise à la rectification. Il a d'abord distillé un peu d'alcool, fournissant la réaction de l'aldéhyde, puis le thermomètre est monté rapidement à 118°-120° et il s'est mainteu à cette température jusqu'à ce que les trois quarts du liquide soient distillés. Il est resté une petite portion du produit bouillant entre 120°-140°, constitué par de l'éther non transformé.

La fraction 118°-120° contient le nitrile crotonique. Je l'ai identifié en l'hydrogénant sur le nickel à 200°-210°. Pendant toute la réaction, il s'est dégagé du gaz ammoniac et le liquide obtenu a commencé à bouillir à 80°. Jusqu'à 85° il en est passé une portion importante. Cette fraction a une odeur d'herbes ; elle bleuit fortement le tournesol et se combine partiellement avec l'acide chlorhydrique. Elle renferme la crotonylamine, $CH^3CH=CHCH^2NH^2$, qui bout d'après les auteurs à 81°-85°, mélangée à un peu de nitrile non transformé qui est entraîné pendant la distillation. En poursuivant le fractionnement du liquide hydrogéné, on recueille au-dessus de 85°, un produit alcalin qui possède l'odeur du nitrile crotonique et qui est en réalité un mélange de ce dernier avec l'amine. Il reste, au-dessus de 135°, une faible portion de liquide donnant avec l'acide chlorhydrique un produit cristallisé qui contient vraisemblablement un peu de dicrotonylamine $(CH^3.CH=CH.CH^2)^2NH$. On remarquera que l'hydrogénation sur le nickel du nitrile crotonique conduit à l'amine incomplète. Il est probable qu'elle est accompagnée d'un peu de butylamine qu'il a été impossible d'isoler par simple rectification.

La réaction de l'ammoniac sur le crotonate d'éthyle en présence

d'alumine est donc tout à fait semblable à celle que fournissent les éthers-sels d'acides saturés :

$$CH^3CH=CHCO-OC^2H^5 + NH^3 = C^2H^5OH + H^2O + CH^3CH=CH-CN$$

Il se produit également un dégagement gazeux permanent et le gaz est constitué par un mélange de 80-85 0/0 d'éthylène et 20-15 0/0 d'hydrogène, provenant tous deux du dédoublement de l'alcool. On constate que l'eau recueillie est de nature aldéhydique car elle rougit instantanément le réactif de Caro.

2° *Nitrile oléique* $C^{17}H^{33}CN$. — L'oléate de méthyle a été préparé en chauffant pendant dix heures de l'acide oléique avec de l'alcool méthylique en présence de 3 0/0 d'acide sulfurique. Les vapeurs ont été dirigées en même temps que du gaz ammoniac sur de l'alumine chauffée à 490°. Pendant toute la réaction, il s'est produit un dégagement de gaz, formé surtout par de l'hydrogène. Le liquide recueilli s'est séparée en deux couches : l'inférieure, formée d'eau à réaction aldéhyde, la supérieure contenant le nitrile oléïque, bouillant à 330-335°, avec une légère décomposition. Son hydrogénation sur le nickel à 250°-260°, avec un violent courant d'hydrogène, a donné lieu à un dégagement permanent de gaz ammoniac. Mais en raison du peu de volatilité du nitrile, qui mouillait le catalyseur, il n'a été possible de recueillir qu'une petite portion d'un liquide bouillant vers 250°-260°, à réaction nettement alcaline et donnant fortement l'odeur de la carbylamine lorsqu'on le traite par le chloroforme et la potasse. Cette amine ne peut provenir que de l'hydrogénation du nitrile oléïque.

3° *Nitrile élaïdique* $C^{17}H^{33}CN$. — L'acide élaïdique a été transformé en éther méthylique par ébullition avec le méthanol et un peu d'acide sulfurique. L'éther obtenu, dirigé avec de l'ammoniac sur de l'alumine à 500°, a fourni le *nitrile élaïdique*, bouillant sans décomposition notable à 335°-340°. Ce nitrile a été identifié, en le transformant de nouveau en acide élaïdique. L'ébullition avec de la potasse alcoolique, pendant deux heures, a fourni un dégagement permanent de gaz ammoniac, et le liquide ayant été ensuite acidulé par l'acide chlorhydrique, a fourni une huile surnageante qui s'est concrétée par refroidissement en lamelles fondant à 42°-43°. C'est l'acide élaïdique, provenant de l'hydratation du nitrile.

4° *Nitrile cinnamique* $C^6H^5CH=CH.CN$. — Le cinnamate d'éthyle, bouillant à 271°, a été préparé en chauffant pendant sept heures l'acide cinnamique avec trois fois son poids d'alcool ordinaire, en présence d'un peu d'acide sulfurique.

Les vapeurs ont été entraînées par un courant de gaz ammoniac, sur de l'alumine chauffée à 490°-500°. Le gaz dégagé par cette réaction est constitué par un mélange de 90 0/0 d'éthylène et 10 0/0 d'hydrogène. Le liquide recueilli par condensation est formé d'une couche aqueuse à réaction légèrement aldéhydique et d'une portion surnageante qui est constitué par le *nitrile cinnamique*, bouillant à 254°.

$$C^6H^5CH{=}CH{-}CO{-}OC^2H^5 + NH^3 = C^2H^5OH + H^2O + C^6H^5CH{=}CHCN$$

Dans cette réaction la majeure partie de l'alcool s'est détruit en éthylène et eau, et une petite quantité en hydrogène et aldéhyde.

Le nitrile cinnamique obtenu a été identifié de deux manières : 1° par ébullition avec la potasse alcoolique, qui a fourni l'acide cinnamique; 2° par hydrogénation sur le nickel à 250°-260°. Durant toute la réaction il y a eu formation abondante de gaz ammoniac. Le liquide obtenu a commencé à bouillir à 80° et le thermomètre a monté lentement jusqu'à 180°. Cette portion se laisse nitrer facilement; Elle est constituée par du benzène et ses homologues provenant du dédoublement du nitrile avec départ d'azote et des produits d'égrènement du propylbenzène formé :

$$C^6H^5CH{=}CHCN + 3H^2 = NH^3 + C^6H^5CH^3 + 2C$$

Au-dessus de 180°, il reste une petite quantité de produit bouillant jusqu'à 255° à réaction alcaline. Il bleuit fortement le tournesol, donne un chlorhydrate et fournit la réaction de la carbylamine. Il renferme une certaine dose de l'amine primaire $C^6H^5CH{=}CH.CH^2NH^2$, mélangée probablement d'un peu d'amine saturée.

On voit que les éthers-sels des acides incomplets aliphatiques et aryliques peuvent conduire, par catalyse directe en présence de gaz ammoniac, au contact d'un catalyseur déshydratant tel que l'alumine, aux nitriles incomplets corespondants.

N° 29. — Décomposition catalytique des bases de Schiff; par M. Alphonse MAILHE.

(10.1.1920).

Dans une communication précédente (1), j'ai montré qu'il était possible de transformer les bases de Schiff en amines secondaires, par hydrogénation catalytique sur le nickel divisé, à des tempé-

(1) A. Mailhe. Hydrogénation catalytique des bases de Schiff, *Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 321.

ratures comprises entre 200 et 250°, suivant le point d'ébullition de la base :

$$RCH=NR' + H^2 = RCH^2NHR'$$

Il se produit toujours, dans cette transformation, une réaction secondaire, dûe à ce qu'une partie de la base primitive se coupe à l'endroit de la double liaison en donnant deux résidus qui s'hydrogènent chacun séparément :

$$RCH=NR' + 2H^2 = RCH^3 + R'NH^2$$

Cette scission des imines, ayant lieu à des températures relativement basses, on pouvait se demander si elle ne deviendrait pas plus profonde à plus haute température et si l'absence d'hydrogène n'entraînerait pas une modification dans la nature de la réaction. A cet effet, j'ai étudié la décomposition catalytique de ces bases en les dirigeant seules sur du nickel divisé chauffé à 420-440°. Disons de suite que le cuivre divisé n'a fourni aucune réaction appréciable.

1° *La benzylidène-éthylamine* $C^6H^5CH=N.C^2H^5$, qui bout à 194-196°, dirigée sur du nickel chauffé à 420°, fournit un dégagement permanent d'hydrogène, accompagné de gaz ammoniac. Le liquide recueilli a commencé à bouillir vers 65°. Le fractionnement a fourni trois portions, de 65 à 140°, de 140 à 170° et de 170 à 200°. Il est resté au-dessus une petite quantité d'un produit de nature basique.

La première portion est fortement alcaline; elle possède l'odeur de la benzine et du nitrile acétique. Quelques gouttes, traitées par le chloroforme et la potasse alcoolique, fournissent la réaction de la carbylamine. Elle contient donc une amine primaire. La fraction totale a été alors traitée par l'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre l'amine et le liquide surnageant la solution, qui présente une réaction acide, dûe à des traces de HCl, a été rectifié; il passe à la distillation, entre 80 et 120° en laissant un petit résidu au fond du ballon. Une portion, soumise à l'ébullition avec la potasse alcoolique, a fourni un dégagement de gaz ammoniac abondant et le produit de l'hydratation, traité par l'anhydride arsénieux a donné du cacodyle. Il s'est donc formé de l'acétate de potassium provenant de l'hydratation du nitrile acétique. L'autre portion, nitrée avec précaution par l'acide nitrique fumant a donné de la nitrobenzine, accompagnée d'une certaine dose de nitrotoluène.

La fraction bouillant de 140° à 170° sent fortement l'essence

d'amandes amères. Comme elle est peu importante, elle a été simplement soumise à l'action du chlorure cuivreux chlorhydrique. Elle a fourni une combinaison cristallisée.

La troisième fraction, distillant de 170 à 200°, est alcaline. Elle donne un sulfate cristallisé. Elle a été traitée par l'acide chlorhydrique dilué pour enlever la base et le liquide surnageant, après dessiccation sur du $CaCl^2$ fondu, a distillé entre 185 et 195°. Il donne immédiatement un précipité jaune avec le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique. Il est donc formé de nitrile benzoïque.

On voit que la décomposition catalytique de la benzylidène-éthylamine n'est pas simple. L'examen des différents produits que l'on a isolés, montre qu'il se forme deux sortes de réactions. Une première qui coupe la molécule à l'endroit de la double liaison, en fournissant deux résidus qui se saturent à l'aide d'hydrogène qui prend naissance pendant toute la durée du phénomène :

$$C^6H^5CH=NC^2H^5 + H^2 = C^6H^5CH^3 + C^2H^5NH^2$$

C'est le dédoublement qui se produit en partie dans l'hydrogénation directe de l'imine à basse température. Mais, comme dans le cas actuel, le nickel est porté à 420°, deux réactions nouvelles de dédoublement viennent se greffer sur la précédente ; l'une qui détruit partiellement le toluène en benzine, charbon et hydrogène, avec destruction simultanée d'une certaine dose de benzine ; l'autre qui scinde l'éthylamine en nitrile et hydrogène :

$$CH^3CH^2NH^2 = CH^3CN + 2H^2$$

La secoude réaction qui se produit dans la catalyse de l'imine est tout à fait inattendue. Elle conduit à la formation de benzonitrile, que l'on peut représenter momentanément par l'équation :

$$C^6H^5CH=NC^2H^5 = C^6H^5CN + C^2H^6$$

L'éthane formé subirait au contact du nickel la destruction en charbon et hydrogène. Dans cette réaction, l'azote se détache du résidu qui l'a apporté.

L'alcalinité de la portion 170-200° indique la présence d'une base assez forte, provenant sans doute de l'hydrogénation de l'imine primitive.

On voit que les deux réactions précédentes qui ont lieu d'une manière simultanée se produisent dans un milieu d'hydrogène.

Le nickel se recouvre de charbon, et si l'on pousse la température jusqu'à 480°, la destruction devient encore plus profonde, au point que le tube à catalyse est bientôt obstrué.

2° *La benzylidène-orthotoluidine* $C^6H^5.CH=N.C^6H^4CH^3$, qui bout à 305-310°, a été dirigée en vapeurs sur un nickel neuf, chauffé à 420-430°. De l'hydrogène s'est dégagé pendant toute la réaction, et ce gaz ne présentait pas de réaction alcaline appréciable.

Le liquide condensé, soumis au fractionnement, fournit une fraction très importante entre 80 et 130° ; de 130 à 180°, le thermomètre monte rapidement ; puis de 180 à 220°, on recueille une notable proportion de produit. Il reste au-dessus, distillant jusqu'à 350°, un liquide à réaction alcaline, visqueux, ne cristallisant pas à la température ordinaire.

La première fraction est formée par un mélange de benzine et de toluène, caractérisés par leurs dérivés nitrés. La fraction distillant de 180 à 220° a été traitée par l'acide chlorhydrique dilué, qui l'a dissoute en majeure partie. Il est resté une petite portion de liquide surnageant la solution, à odeur d'essence d'amandes amères, se combinant après agitation, avec la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux ; elle était formée par du benzonitrile. Quant à la dissolution, elle a été traitée par la soude qui a libéré la base combinée à l'acide chlorhydrique ; c'était de l'orthotoluidine.

La décomposition catalytique de la benzylidène-orthotoluidine se fait encore ici de deux manières principales : Il y a scission de la molécule en résidus qui s'hydrogènent immédiatement, ce qui conduit à l'orthotoluidine et au toluène, ce dernier se dédoublant partiellement en benzine, charbon et hydrogène :

$$C^6H^5CH=N\text{-}C^6H^4CH^3 + 2H^2 = C^6H^5CH^3 + C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NH^2\end{cases}$$

$$C^6H^5CH^3 = C^6H^6 + C + H^2$$

Il se forme du benzonitrile en petite quantité, suivant la réaction :

$$C^6H^5CH=N\text{-}C^6H^4CH^3 = C^6H^5CN + C^6H^5CH^3$$

Enfin, il est vraisemblable qu'une certaine portion de la base primitive subit l'hydrogénation partielle, ainsi que semble l'indiquer l'alcalinité de la fraction supérieure.

3° *La benzylidène-aniline* $C^6H^5CH=NC^6H^5$, qui fond à 53°, se comporte de la même manière que l'imine précédente, lorsqu'on la soumet à l'action catalytique du nickel à 450°. Elle fournit un dégagement abondant d'hydrogène et le liquide recueilli est constitué par un mélange de benzine, toluène, benzonitrile et aniline, que l'on identifie facilement comme dans le cas précédent. On

trouve également un produit de condensation visqueux, bouillant à une température plus élevée que la base primitive. Enfin, le nickel se recouvre d'une couche de charbon qui diminue son activité. On le régénère, par calcination et réduction ultérieure.

4° *L'aldéhyde isobutyrique* donne, avec l'aniline, l'*isobutylidène-aniline* $C^3H^7CH=N.C^6H^5$, qui bout à 210-220°. Ses vapeurs dirigées sur le nickel chauffé à 430°, fournissent un dégagement d'hydrogène, accompagné d'un peu d'ammoniac. Le liquide condensé à la sortie du tube à catalyse, commence à bouillir vers 65° et il en passe à la distillation une fraction importante jusqu'à 130°. De 130 à 170°, on ne recueille qu'une faible proportion de produit; puis de 170 à 200°, on obtient une portion semblable à la première, et au-dessus, le liquide légèrement alcalin, contient un produit bouillant jusqu'à 270°.

La première fraction, qui bleuit le tournesol, a été traitée par l'acide chlorhydrique dilué. Le liquide restant est formé de benzine et d'isobutyronitrile, identifié par ébullition avec la potasse alcoolique. La portion bouillant de 170 à 200° renferme surtout de l'aniline. Quant au gaz ammoniac, il doit provenir sans doute d'une destruction profonde de la base qui donne naissance en même temps au produit visqueux à point d'ébullition élevé.

Enfin, le nickel charbonne fortement, par suite de la destruction des hydrocarbures qui prennent naissance dans la réaction.

5° L'*imine* $C^4H^9CH=N.C^6H^5$, qui provient de la condensation de l'aldéhyde isovalérique avec l'aniline, bout à 230-240°. Ses vapeurs, catalysées sur le nickel à 430°, fournissent un dégagement d'hydrogène, à réaction légèrement alcaline. Dans le liquide condensé on a pu identifier la benzine, le nitrile isoamylique et l'aniline. Il est resté au-dessus de 200°. un liquide alcalin dont le point d'ébullition a atteint 320°.

6° La réaction s'est produite d'une manière semblable à la précédente avec *l'isoamylidène-toluidine*, qui bout à 245-250°. Elle a fourni du nitrile isovalérique, de la benzine, du toluène et de l'orthotoluidine.

On voit que la décomposition catalytique des aldimines, effectuée vers 420-430°, en présence de nickel divisé, produit d'abord une réaction de dédoublement identique à celle qui a lieu lorsqu'on les soumet à l'hydrogénation :

$$RCH=N-R' + 2H^2 = RCH^3 + R'NH^2$$

l'hydrogène étant emprunté à la destruction partielle des groupes RCH.

En second lieu, on constate la formation de nitriles, dont l'un s'explique très facilement lorsqu'il se produit une amine primaire aliphatique dans la réaction. C'est le cas de l'éthane-nitrile qui provient du dédoublement de l'éthylamine formée dans la décomposition de la benzylidène-éthylamine :

$$C^6H^5CH{=}NC^2H^5 + H^2 = C^6H^5CH^3 + C^2H^5NH^2$$

Quant au benzonitrile qui prend naissance dans la catalyse de cette base et aux nitriles qui se produisent dans l'action du nickel sur les autres imines étudiées, on a vu que l'azote ne reste plus attaché au résidu qui l'a apporté.

On peut expliquer cette formation, en admettant que dans une première étape, il y a d'abord hydrogénation d'une certaine quantité de la base primitive, qui conduit à l'amine secondaire, RCH^2NHR'. Puis, dans une seconde étape, cette amine se détruirait au contact du nickel divisé, à la manière des amines secondaires (1), en carbure éthylénique, hydrogène et nitrile. Dans le cas particulier où R' est aromatique, il se forme de la benzine ou du toluène, ou les produits de destruction partielle de ces hydrocarbures :

$$RCH{=}NC^6H^5 + H^2 = RCH^2NHC^6H^5$$

$$RCH^2NHC^6H^5 = C^6H^6 + H^2 + RCN$$

On conçoit ainsi que l'azote doit être entraîné par le résidu RCH.

Si la transformation de l'amine secondaire en nitrile n'est pas totale, on doit la retrouver en partie, et de fait nous avons signalé sa présence dans plusieurs cas.

Des deux réactions de dédoublement qui se produisent dans la décomposition catalytique des bases de Schiff, la première est de beaucoup la plus importante, mais la formation des nitriles est certainement la plus inattendue.

N° 30. — Le dosage et la cinétique de l'acide hypoiodeux en solution acide ; par M. Victor COFMAN.

(9.1.1920).

Il n'existe à présent aucune méthode pour le dosage de l'acide hypoiodeux dans un milieu acide, les différents procédés connus ne pouvant être pratiqués qu'en solution alcaline ou neutre. La

(1) A. Mailhe et de Godon. Transformation d'amines secondaires et tertiaires aliphatiques en nitriles. *C. R.*, t. **165**, p. 557.

réaction la plus souvent utilisée est celle de Penot (oxydation de l'acide arsénieux par des substances blanchissantes) ; cette méthode, modifiée par Mohr, a été adaptée au dosage des hypoiodites (1) par Schwickler (*Zeit. phys. Chem.*, 1895, t. 13, p. 303). Voici la procédure qui paraît donner les plus précis résultats. On mélange la liqueur à analyser avec un excès quelconque d'une solution d'arséniate de soude bicarbonatée. On fait passer ensuite du gaz carbonique dans le mélange jusqu'à saturation et on détermine l'excès d'arséniate à l'aide d'une solution titrée d'iode. Le rôle du bicarbonate est de décomposer l'acide hypoiodeux d'après l'équation :

$$IOH + NaHCO^3 + NaI = Na^2CO^3 + I^2 + H^2O$$

tandis que l'acide carbonique est nécessaire afin de prévenir tout risque d'alcalinité, laquelle pourait rendre inexacte l'opération finale.

Plus tard, Taylor essaya d'utiliser l'action blanchissante exercée sur l'indigo par l'acide hypoiodeux pour le dosage de ce dernier (*Chem. News*, 1897, t. 76, p. 17, 22). Le principe de cette méthode était connu déjà depuis longtemps, Gay-Lussac ayant employé une solution d'indigo pour l'essai du chlorure de chaux (*Ann. de Ch. et Phys.*, 1824, t. 26, p. 162), cependant Taylor ne réussit à obtenir que des résultats très inexacts.

Pour séparer l'iode libre de l'iode en état hypoiodeux dans un mélange contenant ces substances, M. Péchard (*C. R.*, 1899, t. 128, p. 1455) a indiqué une méthode un peu complexe, dans laquelle trois opérations sont nécessaires :

1° Une détermination du pouvoir oxydant du liquide au moyen du sulfate ferreux en solution alcaline ;

2° Le dosage de l'iode total ;

3° Un titrage par l'hyposulfite de soude, qui réagit sur l'acide hypoiodeux, donnant naissance à du sulfate de soude, d'après la formule :

$$4IOH + Na^2S^2O^3 + 6NaOH = 2Na^2SO^4 + 4NaI + 5H^2O$$

(1) Je fais usage de ce terme parce qu'il a été employé par les auteurs cités. Des hypoiodites n'ont jamais été préparés en état pur, leur existence même est douteuse. D'autre part, le soi-disant *acide* hypoiodeux forme des composés bien définis et relativement stables avec des éléments négatifs, tels que le chlore, le soufre, etc. Ainsi, a-t-on proposé pour cette substance le terme « hydrate d'iode », surtout en se basant sur d'autres considérations, qui indiquent l'existence des ions positifs d'iode.

Plus récemment, M. Bougault (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 1917, t. **16** (7), p. 33) a simplifié ce procédé en supprimant la première opération, mais il a montré en même temps que la méthode n'est capable de donner que des résultats approximatifs. Une objection fatale au procédé de M. Pechard est que l'action de l'hyposulfite sur l'acide hypoiodeux nécessite un long intervalle pour se compléter, pendant lequel la composition du mélange change considérablement.

Je dois enfin rappeler une quatrième méthode, celle de M. Pieroni (*Gazz. chim. ital.*, 1912, t. **42**, p. 534), qui dosa l'acide hypoiodeux en déterminant la quantité d'iodoforme produite par l'action de ce corps sur l'acétone. L'iodoforme est séparé en épuisant la liqueur par l'éther ; il est ensuite décomposé en le chauffant avec de la potasse alcoolique et l'iodure de potassium ainsi obtenu est titré d'après la méthode de Volhard.

A l'aide des méthodes qui viennent d'être brièvement décrites notre connaissance sur la constitution des mélanges alcalins contenant l'acide hypoiodeux a été beaucoup avancée; d'autre part, faute d'un mode d'analyse, les transformations qui s'effectuent en solution acide ont reçu jusqu'ici peu d'attention, et leur mécanisme est encore ignoré.

Le procédé que je ferai connaître maintenant permet de déterminer l'acide hypoiodeux, soit en solution acide, neutre ou alcaline. Il est fondé sur la propriété de cette substance de réagir sur les composés phénoliques, produisant des corps iodés stables et peu solubles. Comme je l'ai montré ailleurs (*Journ. Chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 1040), cette réaction est à peu près instantanée ; de plus, ni l'iode libre, ni les autres composés de l'iode ne possèdent le pouvoir de substituer directement l'iode dans les molécules phénoliques.

On fait l'essai de la manière suivante :

1° Une quantité convenable de la liqueur à analyser est additionnée d'iodure de potassium et, après acidulation, si la solution n'est pas déjà acide, on dose l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de soude ;

2° On répète l'opération précédente, mais en ajoutant un excès de phénol avant d'introduire l'iodure de potassium.

La différence dans la quantité d'iode trouvée à l'aide de ces deux titrages est une indication du poids de l'acide hypoiodeux présent, deux atomes d'iode correspondant à une molécule d'acide hypoiodeux ; car :

$$IOH + HI = I^2 + H^2O$$

La précision des résultats ainsi obtenus, quand il s'agit de doser l'acide hypoiodeux en solution alcaline, a été vérifiée en les comparant avec des résultats donnés par le procédé de Penot-Mohr. Je me bornerai à présent à donner quelques exemples de son emploi en solution acide, et à indiquer des problèmes de mécanique chimique qui peuvent être étudiés grâce à cette nouvelle méthode.

Considérons, par exemple, la transformation représentée d'habitude par la formule :

$$5IOH = 2I^2 + HIO^3 + 2H^2O$$

C'est là, en réalité, une réaction limitée, mais quand l'équilibre s'établit, il ne reste qu'une très petite proportion d'acide hypoiodeux dans le mélange. Cependant, si on ajoute du phénol, cette quantité minimale est continuellement enlevée, l'équilibre se trouve rompu, et il en résulte une réaction en sens contraire de celle représentée par l'équation ci-dessus. On peut donc déterminer la vitesse et l'ordre de la réaction :

$$2I^2 + HIO^3 = 2H^2O \rightarrow 5IOH$$

en procédant comme suit : Une dissolution d'iode en acide acétique est mélangée avec une quantité suffisante d'une solution aqueuse d'acide iodique, de façon à obtenir une concentration finale de :

$$0^{mol},004\ I^2 + 0^{mol},002\ HIO^3\ (= 2I^2 + HIO^3)$$

Ce mélange est abandonné pendant quelques heures dans une étuve réglée à une température convenable (14° C); on y verse ensuite un excès de phénol en observant avec exactitude le temps. Portions égales (10 cc. chaque) sont enlevées successivement après des périodes spécifiées. Elles sont additionnées tout de suite d'une solution d'iodure de potassium (5 cc. à 10 0/0) après quoi on détermine l'iode qui reste encore libre par l'hyposulfite (N/100).

Le tableau ci-dessous donne les résultats ainsi obtenus. Dans la première colonne figurent les temps ; dans la seconde les quantités d'iode libre qui restent dans le mélange. Les colonnes suivantes contiennent les constantes qui correspondent aux réactions de 1er, 2e et 3e ordre, calculées d'après les formules :

$$K_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{c_1}{c_2}; \qquad K^2 = \frac{c_1 - c_2}{(t_2 - t_1)\, c_1 c_2};$$

$$K_3 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \cdot \left[\frac{1}{c_2^2} - \frac{1}{c_1^2}\right]$$

Temps.	Solution d'hyposulfite N/100 employée.	$K_1 \times 10^3$.	$K_2 \times 10^4$.	$K_3 \times 10^3$.
	cc			
0	20,05	—	—	—
1 minute	19,75	6.6	7.6	3.25
3 —	19,2	6.1	6.9	3.9
5 —	18,7	5.75	7.6	3.9
7 —	18,3	4.65	5.85	3.2
20 —	16,3	3.85	5.2	3.0
30 —	14,8	4.2	6.2	4.0
60 —	11,5	3.4	6.0	5.0
94 —	8.5	3.5	7.9	9.2
140 —	6,4	2.5	7.65	9.8

La constance relative de la valeur de K_2 pendant toute la durée de l'opération, quelle que soit la concentration, montre que la *vitesse de formation* de l'acide hypoiodeux est celle d'une réaction du deuxième ordre.

Nous allons étudier maintenant d'une manière semblable la *vitesse de décomposition* de l'acide hypoiodeux. Une solution aqueuse de chlorure d'iode nous fournit le réactif nécessaire. Si la solution est suffisamment étendue, l'hydrolyse du chlorure d'iode est presque complète :

$$ICl + H^2O = HCl + IOH$$

mais, contrairement à l'opinion généralement reçue, la décomposition subséquente de l'acide hypoiodeux ainsi formé, s'effectue avec une vitesse parfaitement mesurable. Nous allons démontrer cette assertion par une série d'expériences, dont voici le mode opératoire : Une solution de chlorure d'iode en acide acétique (réactif de Wijs) est étendue avec neuf fois son volume d'eau et maintenue à une température constante (12°C). Prises d'essai égales de cette solution sont enlevées après les périodes de temps spécifiées, et, après les avoir additionnées d'un excès de phénol suivi d'iodure de potassium, on dose l'iode mis en liberté par l'hyposulfite N/100.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Temps.	Solution d'hyposulfite N/100 employée.	Proportion d'acide hypoiodeux présent.	$K_2 \times 10^3$.
	cc		
0.....	0,0	27.0	—
1 minute	4,5	22.5	7.41
2 —	7,8	19.2	7.64
3 —	10,1	16.9	7.76
5 —	13,3	13.3	7.62
10 —	17,8	9.2	6.92
22 —	22,0	4.6	7.65
40 —	24,0	3.0	6.44
60 —	24,7	2.5	7.44
8 heures	27,0	0.0	—

On y voit que la valeur de K_2 demeure constante : la réaction est donc cette fois aussi du deuxième ordre. Cela ne saurait être si la substance iodante était le chlorure d'iode, comme le veulent quelques savants, car, en pareil cas, la vitesse que nous avons mesurée devrait être celle d'une transformation monomoléculaire, vu qu'une seule molécule de chlorure d'iode est impliquée dans la réaction et que la concentration de l'eau ne change pas. D'ailleurs on peut s'assurer facilement que le chlorure d'iode dans une solution acétique ne réagit sur le phénol qu'en présence d'une quantité d'eau suffisante pour la production de l'acide hypoiodeux.

Paris, le 6 janvier 1920.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel de chimie analytique, t. II, Analyse quantitative. 2e Édition française de l'ouvrage de F. P. TREADWELL, revue et refondue par M. BOLL, Dr ès sciences, professeur agrégé de l'Université, in-8°, 811 p., 125 fig. Dunod et Pinat, éditeurs.

Cette 2e édition française représente une amélioration considérable de la première, surtout en ce qui concerne l'exposé des méthodes, la table des matières et l'index alphabétique.

Une partie notable du livre est consacrée aux notions théoriques, et surtout à la loi d'action de masse et à la théorie des ions. Les équations ont été systématiquement formulées en ions, mais pour les lecteurs peu familiarisés avec ce système, on a rappelé au bas de la page les équations globales. Les formules des sels sont disposées à la manière française, c'est-à-dire dans l'ordre anion-cation. L'ouvrage se termine par des tables de log. et antilog. ainsi que des tables de calculs d'analyses. V. AUGER.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Températures critiques de dissolution (T. C. D.) dans l'aniline des mélanges d'hydrocarbures. Application à l'analyse des essences de pétrole; **Ch. CHAVANNE** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. 185; 7.1919). — Utilisation des T. C. D. avec l'aniline des principaux carbures, volatils à T $<$ 150°, des essences de pétrole. Etude de mélanges de divers carbures. Pour analyser le mélange complexe des carbures d'une essence de pétrole, on fractionne. C^6H^6 est réparti dans plusieurs fractions dont chacune ne renferme pas d'autres carbures aromatiques. On détermine la T. C. D. de chaque partie, avant et après nitration qui élimine ces carbures, ce qui renseigne sur la proport. de C^6H^6. Pour évaluer les carbures cycliques sat., après nitration, on effectue de nouveaux fractionnements, de façon que chaque partie ne renferme qu'un seul carbure sat., disséminé dans plusieurs fractions consécutives. En choisissant judicieusement les limites de fractionnement, la détermination des T. C. D. fixe la proport. du carbure dans chacune. R. FABRE.

Sur la composition de quelques essences de pétrole asiatiques; **G. CHAVANNE** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. 285; 8.1919). — Utilisation de la méthode de T. C. D. dans l'aniline des auteurs. Les essences de Perse sont très riches en carbures acycliques, et 32 0/0 passent à T $<$ 60°. L'essence de Sumatra renferme également beaucoup de carbures acycliques et plus de carbures cycliques sat. que la précédente. Certaines essences de Bornéo sont remarquablement riches en carbures cycliques sat. (jusqu'à 84 0/0); c'est une matière première riche en cyclohexane.

R. FABRE.

Analyse d'essences allemandes d'aviation; **G. CHAVANNE, L. P. CLERC** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t **169**, p. 693; 10.1919). — Les auteurs ont utilisé concurremment la dist. fractionnée et la T. C. D. dans l'aniline; ils ont obtenu la comp. moyenne suivante : carb. aromatiques : 8,5 0/0; carb. cycliques : 40 0/0; carb. acycliques : 50,5 0/0; il faut noter la grande régularité de comp. des divers échantillons analysés. R. FABRE.

Sur la formation catalytique des chlorures forméniques à partir des alcools primaires; **P. SABATIER** et **A. MAILHE** (*C. R.*, t. **169**, p. 122; 7.1919). — On sait que si la production directe des éthers chlorhydriques est aisée à partir des alcools tertiaires, il n'en est pas de même pour les alcools primaires qu'il faut additionner de SO^4H^2 ou $ZnCl^2$ pendant l'action de HCl sur l'alcool b^t^. En dirigeant sur une traînée de Al^2O^3, maintenue à 370°-450°, un courant de gaz HCl en même temps que des vapeurs d'alcool primaire (à partir de l'alcool propylique) il se forme, dans tous les cas examinés, à côté d'une certaine quantité de carbure éthylénique provenant de la déshydratation de l'alcool, le chlorure primaire associé à des proport. variables de chlorures isomères secondaires et tertiaires. On peut se demander si la réaction est due à une action de HCl sur le carbure éthylénique préalablement séparé, ou si le dérivé chloré est produit immédiatement sans passer par cette étape. Cette dernière interprétation paraît vraisemblable, car si l'on applique le procédé à un alcool secondaire, la form. de carbure éthylénique est presque exclusive et la dose de chlorure obtenue est minime. R. FABRE.

Action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate acide de méthyle; **R. LEVAILLANT** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. 140; 7.1919). — L'action de ces 2 corps, au B.-M. pendant plusieurs heures, conduit à une réaction complexe; on obtient un mélange de SO^4H^2, de ses éthers méthyliques neutre et acide, de chlorhydrine sulfurique et de chlorosulfonate de CH^3. Le rend^t^ en ce dernier corps est environ moitié du rend^t^ théorique. On le purifie de la chlorhydrine sulfurique, en versant la liq. sur NaCl pulv. et en distillant sous P. réduite. Le *chlorosulfonate de CH*^{3}, $SO^2<_{OCH^3}^{Cl}$, liq. incol., $D_{15} = 1,492$, $Eb_{16} = 42°$; très lacrymogène, $n_D^{17} = 1,414$. Congelé dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, F. = — 70°. Miscible aux solv. org. usuels, non miscible à SO^4H^2. Distille sans déc. à P. ord. R. FABRE.

Action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate diméthylique. Préparation du chlorosulfonate de méthyle; R. LEVAILLANT et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. **234**; 8.1919). — Sous l'action de la chaleur, les 2 corps réagissent dans le sens de la formule :

$$SO^2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + SO^4(CH^3)^2 = SO^2\begin{cases}Cl\\OCH^3\end{cases} + SO^2\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$$

Mais la réaction est complexe et on se trouve finalement en présence de SO^4H^2 et ses éthers méthyliques, chlorhydrine sulfurique et chlorosulfonate de méthyle. L'isolement de ce dernier composé se fait comme précédemment (voir ci-dessus). On obtient un rend^t de 70 0/0 au lieu de 40 0/0 avec $SO^4H(CH^3)$. On peut donc par des réactions complexes, mais réglables, obtenir avec un bon rend^t le chlorosulfonate de CH^3, par action de SO^2ClOH sur les sulfates acide et neutre de méthyle. R. FABRE.

Sur l'évolution du mélange de sulfate diméthylique et de chlorhydrine sulfurique; Ch. BOULIN et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. **338**; 8.1919). — Quand on mélange à P. E. ces 2 corps, il se produit un dégagement de chaleur appréciable, et il y a form. de chlorosulfonate de CH^3, $SO^2<^{Cl}_{OCH^3}$, et de $SO^2<^{OH}_{OCH^3}$, réaction limitée par la réaction inverse. Ultérieurement $SO^2<^{OH}_{OCH^3}$ réagit sur $SO^2<^{OH}_{Cl}$ pour donner du chlorosulfonate de CH^3 et SO^4H^2. Par dist., les comp. volatils s'éliminent et SO^4H^2 augmente. On ne peut donc analyser ces mél. en utilisant la dist. fract. On y parvient en traitant par NaCl fondu qui transf. les subst. ac. en sels de Na : chlorosulfonate, méthylsulfate et SO^4Na^2. On dist. ensuite sous P réd. On a un mél. de chlorosulfonate et de sulfate neutre de CH^3, qu'on dose en déterminant l'acidité et Cl, fournissant 2 données suffisantes. Quant à SO^4H^2, il résulte de la comparaison de l'ac. finale et de l'ac. initiale sur 2 prises d'échantillon. R. FABRE.

Action du sulfate diméthylique et des méthylsulfates alcalins sur les chlorures et bromures alcalins secs; J. GUYOT et **J. L. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. 435; 9.1919). — On ne peut formuler simplement :

$$SO^4(CH^3)^2 + 2NaCl = SO^4Na^2 + 2CH^3Cl$$

car le résidu repris par H^2O est ac. et renferme du pyrosulfate de Na, tandis que le gaz dégagé renferme $(CH^3)^2O$. Dans un premier stade, on a :

$$SO^4(CH^3)^2 + NaCl = SO^2\begin{cases} OCH^3 \\ ONa \end{cases} + CH^3Cl$$

puis, par un chauffage extérieur :

$$2SO^2\begin{cases} OCH^3 \\ ONa \end{cases} = S^2O^7Na^2 + CH^3\text{-}O\text{-}CH^3$$

La vérification a été faite par l'analyse quantitative du résidu et du mél. gazeux. En ce qui concerne les dér. bromés, les choses se passent comme pour les dér. chlorés. R. FABRE.

Action des hydrates et oxydes métalliques et des carbonates alcalino-terreux sur le sulfate diméthylique; J. GUYOT L. J. SIMON (*C. R.*, t. **169**, p. 534; 9.1919). — Lorsque $SO^4(CH^3)^2$ se trouve en prés. des bases alcalines ou alcalino-terreuses et de leurs carbonates, sa destinée dépend à un haut degré des circonstances et des cas particuliers. Avec KOH, CaO et BaO, on obtient des méthylsulfates et CH^3OH; en prés. d'un excès d'H^2O, CaO vive et BaO caustique sont sans action. On peut purifier $SO^4(CH^3)^2$ de SO^4H^2 en le distillant sur BaO. Avec CaO éteinte ou $Ba(OH)^2$, on obtient $(CH^3)^2O$ et des sulfates neutres. On peut distiller $SO^4(CH^3)^2$ sur les carbonates alcalino-terreux sans action si l'on opère rapidement. A 140°, on observe la form. de $(CH^3)^2O$ et de CO^2. R. FABRE.

Action du chlorure stannique sur le sulfate diméthylique; Ch. BOULIN et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. 618; 10.1919). — A froid, ces 2 substances réagissent très lentement et l'on obtient CH^3Cl et du méthylsulfate de chlorostannyle, $SnCl^2[O.SO^2(OCH^3)]^2$. A chaud à 200°, ce dernier comp. se déc. pour donner CH^3Cl et $(SO^4)^2Sn$. R. FABRE.

Action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool méthylique; J. GUYOT et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **169**, p. 655; 10.1919). — 1 mol. de CH^3OH est traitée successivement par $0^{mol},5$, 1 mol., 2 mol., 3 mol. de SO^4H^2; le rend^t en $SO^4(CH^3)^2$ est respectivement de 8,4, 22,2, 31,2, 44,4 0/0. Il se forme d'abord du sulfate acide qui se transf. en $SO^4(CH^3)^2$. Ceux-ci sont détruits par CH^3OH, en produisant $(CH^3)^2O$. Avec une quantité d'ac. insuffisante, il se

produit surtout cet éther-oxyde. Pour améliorer le rend^t de la prép. de $SO^4(CH^3)^2$, il faut donc éviter la prés. d'H^2O et l'excès d'alcool; on substituera à SO^4H^2 son anhydride ou un oléum riche en anhydride. R. FABRE.

Sur le traitement de la gale des équidés par les vapeurs de chloropicrine; **G. BERTRAND** et **DASSONVILLE** (*C. R.*, t. **169**, p. 487; 9.1919).

Action des acides sur la composition des cendres de Stérigmatocystis nigra; **M. MOLLIARD** (*C. R.*, t. **169**, p. 990; 11.1919). — Les cendres de Stérigmatocystis nigra développé sur un milieu à base de tartrate de NH^4 ont une composition analogue à celle qu'on observe pour les organes de réserve des végétaux supérieurs (grains de blé). En utilisant comme source de N, NH^4Cl, on constate que S des cendres diminue en prés. de HCl, ainsi que K et surtout Mg. La perméabilité des cellules est modifiée et le mycelium est surtout privé de Mg. On sait que les acides suspendent la form. des conidies, et que cette stérilité peut être aussi réalisée par un taux insuffisant de K. Dans les 2 cas, on peut supposer que c'est en provoquant une inanition minérale qu'on empêche la constitution des conidies. R. FABRE.

Action des fluorures sur la végétatien. B. Cultures en champ d'expériences; **A. GAUTIER** et **P. CLAUSMANN** (*C. R.*, t. **169**, p. 115; 7.1919). — Le blé, l'avoine, la fève, le chou, les pois, le pavot, la pomme de terre, le chanvre sont favorisés, toutes choses égales d'ailleurs, par l'addition au sol arable de CaF^2, à la dose de 5 kg. par are sur une épaisseur de $0^m,25$. Le seigle, l'orge, le sarrazin, le haricot, la moutarde sont insensibles à cet engrais. Les betteraves, le navet, l'oignon sont contrariés par les fluorures. Il semble que l'association des fluorures et des phosphates, qui sont assimilés simultanément dans les tissus, soit en général très favorable comme engrais. R. FABRE.

Transformation de la cyanamide en urée par les microbes du sol; **P. MAZE**, **VILA** et **M. LEMOIGNE** (*C. R.*, t. **169**, p. 921, 11.1919). — La cyanamide, très toxique pour les végétaux supérieurs, doit subir dans le sol une transf. la rendant assimilable. Il existe, dans les terres en bon état de culture, des microbes la transf. en urée, alors que dans les terrains ac., pauvres en microbes, cette hydrolyse est beaucoup plus lente, l'urée formée

produit, sous l'action des bactéries ammonisantes, $CO^3(NH^4)^2$ assimilable. Ces résultats n'excluent pas le rôle des colloïdes du sol dans l'hydrolyse de la cyanamide. R. FABRE.

Sur la richesse en cuivre des terres cultivées; **L. MAQUENNE** et **E. DEMOUSSY** (*C. R.*, t. **169**, p. 937; 11.1919). — Le dosage du Cu a lieu de la façon suivante : on traite à chaud la terre par SO^4H^2 $^1/_{10}$, on centrifuge et l'on électrolyse le liq. clair. Cu est ensuite redissout dans NO^3H et dosé colorimétriquement (voir *Bull.* (4), t. **25**, p. 272). Les terres à vigne sont plus chargées en Cu que celles qui sont soumises à un assolement normal. Les terres les plus fines semblent retenir le mieux ce métal; la richesse en CaO est sans influence. Cu apporté par les pulvérisations ne pénètre qu'avec beaucoup de difficultés dans la terre; il y a accumulation superficielle, et ce métal tend à devenir insoluble et inoffensif pour les terres à vigne. R. FABRE.

Action de la cyanamide et de la dicyanamide sur le développement du maïs; **P. MAZÉ**, **VILA** et **LEMOIGNE** (*C. R.*, t. **169**, p. 804; 11.1919). — Ni la cyanamide, ni la dicyanamide ne sont des aliments azotés de la plante. La première peut tuer la plantule en 48 h. L'inertie de la seconde, qui ne se transf. pas en urée, abaisse le rend^t comparativement à N ammoniacal, si l'engrais en contient un certain taux. R. FABRE.

La racine de l'Atractylis gummifera; **H. E. WUNSCHENDORFF** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **28**, p. 318-321; 11.1919).

La saponine des graines du fenugrec; **H. E. WUNSCHENDORFF** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 183-185; 9.1919). — La graine du fenugrec renferme un glucoside du groupe des saponines. Poudre demi-crist. F. 214-215°, sol. H^2O, insol. éther, $CHCl^3$. La sol. aq. émulsionne les corps gras, et ne réduit pas la liqueur de Fehling. Une trace + SO^4H^2 donne une col. jaune, virant au violet par H^2O. Elle est hydrolysée par les ac. dil. en sapogénine et *d*-glucose. R. FABRE.

Toxicité des coques de cacao; **M. MARCHADIER** et **GOUJON** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 209-216; 10.1919). — Les bases alcaloïdiques des coques de cacao sont des toxiques dangereux, auxquels est spécialement sensible la jument. Une dose de $0^{gr},50$ suffit pour faire avorter une jument pleine. Leur utilisation dans l'alimentation du bétail n'est donc pas inoffensive. Privée de

son extractif, cette coque est dénuée de toute valeur nutritive, et sa vente, dans un but alimentaire, doit être interdite. R. FABRE.

Sur la conservation du ferment oxydant des champignons; **H. HERISSEY** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 241-245; 10.1919). — Le ferment oxydant des champignons, sous forme de macérés glycérinés ou de sucs, peut se conserver plus de 20 ans. On peut donc avoir constamment sous la main un réactif biologique oxydant très utile. R. FABRE.

Contribution à l'étude hydrologique d'un secteur; **E. ROLLAND** (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **20**, p. 314-318; 11.1919).

Dosage de petites quantités d'iodures alcalins en présence de bromures et de nitrites; **Ed. LASAUSSE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 177-181; 9.1919). — Méthode établie pour le dosage de I des algues marines, après calcination, en présence d'alcalis. Elle est basée sur l'oxydation des nitrites et des cyanures, en milieu PO^4H^3, par MnO^4K. Les chlorates et bromates formés par cette oxydation, sont réduits par SO^3NaH. On oxyde alors en milieu alcalin par MnO^4K à l'ébullition : les iodures sont ainsi transf. en iodates, et les chlorures et bromures sont inaltérés. L'iodate est dosé à froid, en présence d'un excès de KI et de PO^4H^3 :

$$5HI + IO^3H = 6I + 3H^2O$$

I libéré est titré par $S^2O^3Na^2$. R. FABRE.

Dosage de l'iode dans l'iodure cuivreux; **Ed. LASAUSSE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 181-183; 9.1918). — On utilise le déplacement de I par Fe^2Cl^6, et son dosage, en sol. CS^2, par $S^2O^3Na^2$. On peut aussi faire passer tout I eu iodure par KOH à l'éb. et l'on dose KI à l'état d'iodate par la méthode précédemment exposée. R. FABRE.

Recherche et dosage de traces des acides cyanhydrique et sulfocyanique dans un milieu complexe; **L. CHELLE** (*C. R.*, t. **169**, p. 973; 11.1919). — Le proc. de recherche et de dosage de HCN, par distillation après acidification tartrique, n'est pas applicable pour les grandes dilutions, HCN passant partiellement à la dist. Par action prolongée et assez rapide d'un c^t d'air, traversant le milieu complexe essayé acidifié, on entraîne total^t HCN qu'on retient dans KOH $n/10$. Après transf. de HCSN en HCN par $SO^4H^2 + CrO^4K^2$, la même méthode d'entrain^t est applicable. On

acidifie par HCl au lieu de SO^4H^2, en prés. de bromure, et l'on élimine les iodures par $PdCl^2$. Dans le cas de mélange de KCN et KCSN, on effectue l'entrain' d'HCN en milieu ac., puis on fait agir CrO^4K^2 et on recueille HCN provenant de HCSN. R. FABRE.

Réactions microchimiques de l'acide thiosulfurique; A. BOLLAND (*C. R.*, t. **169**, p. 651; 10.1919). — Ces réactions ont été effectuées avec la sol. aq. de $Na^2S^2O^3,5H^2O$. L'azotate thalleux donne en sol. étendues des bâtonnets et des croix rhombiques, noirs ou vitreux. $(CH^3CO^2)^2Pb$ ppte des rhombes vitreux, des prismes et des tablettes possédant l'éclat de la nacre. $BaCl^2$ produit des prismes vitreux ou des lamelles rectangulaires rhombiques, en sol. étendue, et en sol. conc., des conglomérats crist. d'aig., en forme de poids gymnastiques allongés, croissant pendant la réaction. La benzidine, en sol. acétique, ppte des aig. incol., des prismes, des lamelles ou des tables hexagonales, rhombiques.

R. FABRE.

Recherches de chimie analytique relatives aux aciers; A. TRAVERS (*Ann. de Chim.* (9), t. **11**, p. 17-128; 7 et 8.1919). — Ensemble de méthodes permettant le dosage rapide et précis des éléments fondamentaux (C.S.Mn.P) et des éléments spéciaux tels que Cr, Mo, V et W; à lire en détail dans le mémoire. R. FABRE.

Applications analytiques des réactions de l'iode sur les corps non saturés. Indice de Hübl et pseudo-indice d'iode des huiles essentielles; R. HUERRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 216-224, 250-257 et 273-282, 10 et 11.1919). — En ce qui concerne l'indice d'iode des essences, on a souvent négligé jusqu'ici la proportion relative des subst. essayées et d'iode réagissant. La valeur de la fixation de I est fonction de l'excès d'I mis en œuvre. Quant à l'action de la sol. alc. d'I sur les essences, il résulte, du contact des carbures terpéniques et de cette sol., une disparition d'I qui peut être évaluée par $S^2O^3Na^2$. Cette disparition ne pouvant être due uniquement à une réaction d'add. d'I sur le carbure, l'auteur propose de lui attribuer le nom de pseudo-indice d'I, qui sera donc la quantité maxima d'I disparaissant, par un contact de 2 heures, de 100 gr. d'essence à terpène et d'une sol. alc. d'I, contenant un excès optimum d'I. R. FABRE.

Rigoureuse précision du dosage du beurre dans le lait par la méthode de A. Adam (méthode des Hôpitaux de Parie); G. MEILLÈRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 150-156;

9.1919). — Étude comparative des diverses méthodes de dosage de beurre dans le lait, permettant de conclure à la précision de la méthode d'Adam, rapide et facile à exécuter. R. FABRE.

Sur diverses applications du pyramidon à l'analyse; **M. ESCHAICH** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 49-52; 7.1919). — La difficile conservation de la phénolphtaloue, l'obligation de recourir à la teinture de gaïac fraîche, l'avantage de pouvoir l'employer en sol. aqu., si l'alcool est gênant, font du pyramidon un réactif très pratique des oxydants et des anaéroxydases, en particulier. L'addition de pyridine le rend spécifique, et on l'utilise dans la recherche des nitrites dans l'eau, du sang, des cyanures, des sels de Cu. Pour distinguer le lait cru du lait cuit, l'auteur propose la technique suivante :

1 cc. pyridine + 1 cc. sol. alc. de pyramidon à 1/10
+ 2 à 3 gouttes H^2O^2 + 2 cc. lait + 10 gouttes $C^2H^4O^2$

Une color. violacée est caractéristique du lait cru. R. FABRE.

Sur une réaction de l'aconitine ; **L. P. J. PALET** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 295-296; 5.1919). — En utilisant une sol. de molybdate de Na, 1 gr., et de PO^4H^3, 25 gr., on obtient une coloration violette très brillante, teinte qu'approchent seule l'aspidospermine et la vératrine, faciles à différencier de l'aconitine par l'action des oxydants sur la première et celle des ac. minéraux sur la seconde. R. FABRE.

Analyse de sucs de citrons; **R. HUERRE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 5-9; 7.1919). — Le suc de citron renferme pour 100 cc. : 7 gr. à $7^{gr},50$ d'ac. citrique, $0^{gr},40$ à $0^{gr},60$ d'ac. malique, $0^{gr},40$ à $0^{gr},50$ de saccharose, $1^{gr},80$ à 2 gr. de sucre interverti, $0^{gr},40$ de mat. pectiques et mucilagineuses et $1^{gr},60$ à $1^{gr},80$ de cendres. R. FABRE.

Nouvel uréomètre à eau ; **M. BOYER** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **19**, p. 346-349 ; 5.1919).

Appareil pour l'analyse rapide de l'air confiné et des atmosphères insalubres ; **E. KOHN-ABREST** (*C. R.*, t. **168**, p. 1019; 5.1919).

Sur une nouvelle colonne à distiller, pour laboratoire, et sur la mesure de son efficacité ; **M. H. ROBERT** (*C. R.*, t. **168**, p. 998 ; 5.1919). — Voir *Bull.* (4), t. **25**, p. 348. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCES-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 FÉVRIER 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

Dan M. MANOLESCU, 10, rue de la Sorbonne, à Paris.

M. Jacques TREFOUEL, 4, rue Arsène-Houssaye, à Paris.

M. l'abbé PALFRAY, 14 *bis*, avenue Galois, à Bourg-la-Reine (Seine).

Mlle APOLIT, villa Delabonne, à Vitry-sur-Seine.

M. Francis BILLON, administrateur des Établissements Poulenc frères, 4, place Denfert-Rochereau, Paris.

M. Georges ROCHÉ, administrateur délégué des Établissements Poulenc frères, 4, rue Dante, à Paris.

Mlle MONTAGNE, à Paris.

M. R. VLADESCO, médecin-vétérinaire, licencié ès-sciences, préparateur à la chaire de chimie de l'École vétérinaire de Bucarest.

M. Albert RANC, docteur ès-sciences, ingénieur-chimiste, 17, rue Louis-David, Paris.

Est nommé membre non résidant :

M. Louis COMPIN, docteur en pharmacie, à Flers (Orne).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Georges COLOMBET, pharmacien des dispensaires de la Ville de Paris, 1, rue Rennequin, Paris 17e, présenté par MM. PATEIN et GRIMBERT.

M. Ladislas KOPACZEWSKI, docteur en médecine, 33, rue Saint-Lambert, Paris 15e, présenté par MM. G. BERTRAND et JAVILLIER.

M. BLONDEAU, licencié ès-sciences, 34, rue Théophile-Gautier, à Paris, présenté par MM. HALLER et BLAISE.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Lucien Bergmann, ingénieur-chimiste diplômé, docteur ès-sciences, 5, rue du Maréchal-Foch, à Strasbourg.

M. René Romann, maître de conférences à la Faculté des sciences, 8, rue Stœber, à Strasbourg.

M. Yves Volmar, docteur-ès-sciences, chargé de cours à l'École supérieure de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, à Strasbourg.

Présentés par MM. A. Haller et P.-Th. Muller.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le lait; physiologie, analyse, utilisation, de A. Monvoisin (Asselin et Houzeau, éditeurs).

Bismuth, étain, plomb, de A. Bouchonnet (O. Doin et fils, éditeurs).

L'industrie chimique aux Etats-Unis, de Ch. Mayer (Dunod, éditeur).

A simplification of the inverse-rate method for thermal analysis, de P. D. Merica.

Uber die molekularattraktion. III. Die Zustandsgleichung, de K. K. Jarvinen.

Un pli cacheté (n° 276) a été déposé par la Société du Laboratoire-Usine, à la date du 10 février 1920.

M. Pascal ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 225 déposé le 31 mars 1918, ce pli est ouvert en séance, il contient 2 mémoires intitulés : l'un, *Analyse thermique des produits de nitration de la naphtaline*; l'autre, *Etude physico-chimique des mélanges d'eau, d'aldéhyde et de paraldéhyde*. Ces mémoires seront publiés au *Bulletin*.

MM. Mailhe et de Godon ayant demandé l'ouverture des 2 plis cachetés n°s 195 et 217 déposés respectivement le 2 mars 1917 et le 27 novembre 1917, ces plis sont ouverts en séance. Ils contiennent, le 1er un mémoire sur *La préparation catalytique par voie sèche de l'acide acétique*; le second, un mémoire *Sur la préparation catalytique par voie sèche de certains éthers-oxydes*. Ces mémoires seront publiés au *Bulletin*.

Sur la préparation de l'acroléine.

MM. Ch. Moureu et A. Lepape exposent à la Société un nouveau mode de préparation de l'acroléine. Voici le résumé de leur communication :

1° Lorsqu'on prépare l'acroléine suivant la méthode classique

(Redtenbacher, 1843), en chauffant la glycérine avec un agent déshydratant (bisulfate de potasse, acide phosphorique, etc...), le produit huileux, jaune verdâtre et très acide qu'on obtient ne tarde pas à se transformer en une résine solide. Après neutralisation immédiate, puis dessiccation sur le chlorure de calcium neutre et rectification soignée, l'huile brute précédente fournit l'acroléine pure (Fb. = 52°,4 ; D_{15} = 0,845) liquide incolore, qui donne spontanément et rapidement naissance à une résine blanche insoluble appelée disacryle.

On observe que l'acroléine brute neutralisée se conserve mieux que l'acroléine brute acide ou que l'acroléine pure. L'acroléine brute contient donc à la fois des impuretés stabilisantes et des impuretés nocives. Les auteurs ont constaté que ces dernières étaient éliminées par agitation du produit brut avec 10 0/0 de son poids de bicarbonate de soude sec. Quant aux impuretés stabilisantes, il faut et il suffit que l'acroléine brute neutralisée en contienne 3 0/0 de son poids environ pour qu'elle soit susceptible de se conserver sans altération notable pendant plusieurs années, en récipients métalliques clos, c'est-à-dire à l'abri de l'air et de la lumière.

2° Après étude des nombreux catalyseurs déshydratants de la glycérine, les auteurs préconisent, pour préparer l'acroléine, le mélange de bisulfate de potasse (5 p.) et de sulfate neutre de potasse (1 p.). Ce catalyseur fonctionne, en effet, à une température assez basse (T optima : 195°), son activité est élevée (grande vitesse de déshydratation de la glycérine), sa durée est relativement longue et l'acroléine brute obtenue contient peu d'impuretés nocives. On améliore considérablement le rendement en acroléine et l'on évite toute production de mousses, non en mettant en présence une masse importante de glycérine et une petite quantité de sel catalyseur, mais, au contraire, en chauffant, tout en agitant sans cesse, une pâte formée de 4 p. de sel catalyseur et d'une partie de glycérine et en renouvelant cette dernière au fur et à mesure que la réaction l'épuise.

La proportion efficace des impuretés stabilisantes est obtenue en soumettant à une condensation partielle le mélange de vapeurs issu du vase à réaction, de manière que ces vapeurs entrent dans le réfrigérant liquéfacteur à une température voisine de 70°. Avec 2^k,400 de sels catalyseurs, on peut obtenir, en 10 heures, 3 à 4 kg d'acroléine brute stable contenant : acroléine 90 0/0; eau 5 à 6 0/0; impuretés fixes 3 à 4 0/0. Le rendement en acroléine pure est voisin de 2/3 du rendement théorique.

Cette méthode a été appliquée industriellement.

Sur la déshydrogénation des alcools primaires et des alcools secondaires par oxydation catalytique. Méthode générale de préparation des aldéhydes et des cétones.

MM. Moureu et Mignonac ont étudié la déshydrogénation des alcools par oxydation catalytique en utilisant l'argent comme catalyseur d'oxydation.

Si l'on dirige sur une masse catalytique constituée par de l'amiante imprégné d'argent divisé, et maintenue à une température de 350-400°, les vapeurs d'un alcool mélangées de la quantité d'air théorique (ou, mieux, un peu moins), l'alcool est régulièrement transformé en aldéhyde ou en cétone. Les alcools, allylique, isopropylique, butylique, benzylique et cinnamique, ont conduit aux aldéhydes ou cétones correspondantes avec des rendements variant de 60 à 90 0/0 de l'alcool transformé.

Mais après avoir remarqué qu'il était difficile en opérant comme on vient de l'indiquer de maintenir la masse catalytique à la température convenable les auteurs ont modifié la technique et procédé par oxydation catalytique fractionnée. Le dispositif utilisé dans ce cas comprend deux masses catalytiques placées l'une à la suite de l'autre. On dirige sur la première les vapeurs de l'alcool à traiter mélangées d'une quantité d'air notablement inférieure à la quantité théorique (40 à 50 0/0). Les produits qui résultent de cette première oxydation passent sur la deuxième masse catalytique où ils rencontrent le complément d'air nécessaire.

Les alcools suivants ont été traités suivant cette technique :

Alcool.	Température du catalyseur.	R^1 en aldéhyde ou en cétone par rapport à l'alcool transformé.
Alcool méthylique.....	360-400°	62 0/0
— éthylique.....	340-380	89
— butylique normal	330-350	93
— butylique secondaire.....	350-400	94-96
amylique de fermentation...	330-350	94

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg.

Séance d'inauguration du 21 novembre 1919.

M. Haller ouvre la séance en apportant à l'Assemblée le vœu de la Société Chimique de France, tendant à créer à Strasbourg, et à l'occasion de l'inauguration de l'Université, une Section de la Société qui reprendrait en Alsace la tradition des Gerhardt, Persoz et Pasteur.

Il remercie les savants étrangers qui ont bien voulu honorer de leur présence la première réunion alsacienne de la Société Chimique, excuse M. Massol qui devait représenter à Strasbourg l'Université de Montpellier, et déclare constituée la Section de Strasbourg de la Société Chimique de France.

M. P.-Th. Muller, directeur de l'Institut de Chimie de Strasbourg, prenant ensuite la parole, rend compte des premiers efforts faits en vue d'organiser la section. Le 20 novembre une réunion préliminaire avait groupé à l'Institut de Chimie plusieurs chimistes de la région alsacienne qui ont désigné un bureau provisoire composé de M. Muller, président, M. Romann, secrétaire.

M. Hackspill communique ensuite à l'Assemblée les résultats de ses observations faites pendant la guerre, sur un mode de séchage du chlore.

A 20 heures, un banquet servi au restaurant Sorg réunit la plupart des chimistes ayant assisté à l'Assemblée : M. Pope, de l'Université de Cambridge ; M. Swarts, de l'Université de Gand, ainsi que les chimistes français : MM. Bader, Batt, Bergmann, Blanchetière, Cornec, Desgrez, Gachot, Gardeil, Gault, Goetz, Hackspill, Haller, Hausknecht, Heitzmann, Horst, Jadin, Kueny, Kunlin, Laborde, Lauth, Lobstein, Moureu, P.-Th. Muller, Noelting, Nicloux, Romann, Steinbrenner, Tassilly, Terroine, Tétry, Tiffeneau, Vignon, Volmar, Wild.

Au dessert, M. Haller lève son verre à la santé des chimistes alliés et des chimistes français.

M. Swarts dit l'admiration des savants étrangers pour le désintéressement du savant français.

M. Pope en quelques paroles vivement applaudies souhaite que les cinq années de guerre fassent une même famille des peuples qui ont souffert en commun.

Séchage du chlore par la tournure de fer.

Le Cl donne à la surface du fer un enduit imperméable de Fe^2Cl^6 qui empêche l'attaque de se poursuivre. Si, au contraire, le gaz est humide, l'attaque progresse rapidement tant qu'il y a de l'eau, parce que les chlorures hydratés formés sont poreux. On peut dépasser ainsi la teneur de $12H^2O$ pour une molécule de chlorure ferrique. La chaleur dégagée par la réaction suffit pour provoquer la fusion des hydrates formés (Le P. F. de $Fe^2Cl^6.12H^2O$ est de 35°) que l'on peut recueillir au bas de la colonne séchante. Ce procédé de séchage est aussi efficace que celui à l'acide sulfurique concentré. Appliqué dans l'industrie il éviterait le remontage continuel de l'acide au moyen de pompes et aussi la concentration très pénible à cause du dégagement de Cl. Pour un gaz très humide la dépense serait de 3 kg. de fer par tonne de chlore. L'auteur démontre qu'il serait également possible de débarrasser le Cl destiné à la liquéfaction de la majeure partie de l'eau qu'il renferme, en le refroidissant au-dessous de 8° par évaporation de 4 0/0 du Cl liquide obtenu.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 31. — Etude thermique du nitrite de sodium, par M. C. MATIGNON et Mlle G. MARCHAL.

(27.1.1920)

Le nitrite de sodium joue dans l'industrie de l'acide nitrique synthétique un rôle secondaire il est vrai, mais cependant d'une importance suffisante pour légitimer une étude plus approfondie de ce corps et en particulier, une détermination de ses constantes thermochimiques, dont la connaissance est indispensable pour l'application des théories physico-chimiques à l'étude de ses transformations.

Le nitrite de sodium utilisé pour nos recherches était un corps très pur, mis obligeamment à notre disposition par la Société Norvégienne de l'azote; nous avons constaté cette pureté par l'analyse et la détermination de son point de fusion.

Analyse. — Le sodium a été dosé sous forme de sulfate et l'azote nitreux par le permanganate de potasse, on a trouvé :

	Calculé.	Trouvé.		
Na 0/0	33.33	33.37	33.40	
N nitreux 0/0.....	20.29	20.27	20.27	20.23

Point de fusion. — Les différents ouvrages donnent des valeurs variées pour le point de fusion, Moissan 271°, Landolt 213°, Abbegg 213°, etc.; la valeur 213° provient évidemment d'une première erreur copiée et répétée. Le point de fusion a été déterminé par Divers, en opérant avec un nitrite préparé par l'action des vapeurs nitreuses sur une solution de soude et en prenant certaines précautions pour éviter la formation du nitrate. Ce nitrate a fourni 271° comme point de fusion (1).

Notre échantillon nous a donné 276°,9 avec un thermomètre précis de Baudin divisé en 2/10 de degrés, toutes corrections faites.

Chaleur de dissolution moléculaire. — Le nitrite se dissout rapidement dans l'eau; il suffit d'en faire une pulvérisation grossière pour obtenir une dissolution immédiate. Nous avons effectué trois déterminations calorimétriques en dissolvant des quantités de sel voisines de 6 gr. dans 500 cc. d'eau, aux températures moyennes de 19°,5, 19°,9 et 20°,4.

Voici les données caractérisant chacune de ces expériences, $\Delta_1\theta$ indique l'élévation de température, $\Delta_2\theta$ la correction et $\Delta\theta$ l'élévation totale :

Poids dissous.	Valeur en eau.	$\Delta_1\theta$.	$\Delta_2\theta$.	$\Delta\theta$.	Chaleur moléculaire.
gr					Cal
5,504	506,7	— 0°540	— 0°011	— 0°551	— 3,50
5,982	506,7	— 0,584	— 0,017	— 0,601	— 3,51
5,507	506,7	— 0,553	— 0,003	— 0,559	— 3,55

La moyenne des chaleurs de dissolution moléculaire est — 3cal,52 :

$$NO^2Na \text{ sol.} + Aq = NO^2Na \text{ diss.} - 3^{Cal},52$$

Chaleur de neutralisation. — Il est impossible de déterminer la chaleur de neutralisation par une action directe, nous avons fait

(1) Divers, *Journ. of chem. Soc.*, 1899, t. 75, p. 86.

agir une solution sulfurique étendue sur une solution, également très étendue, de nitrite de soude, de manière à conserver l'acide nitreux mis en liberté à l'état dissous et à éviter sa décomposition. On a reconnu préalablement que l'acide nitreux n'était pas sensiblement décomposé ou dégagé de la solution, en effectuant un titrage avec le permanganate immédiatement après la décomposition du nitrite par l'acide sulfurique, décomposition effectuée dans les conditions mêmes des expériences calorimétriques. Avec des solutions suffisamment étendues, on doit obtenir une réaction se traduisant par l'équation suivante :

$$2NO^2Na \text{ diss.} + SO^4H^2 \text{ diss.} = SO^4Na^2 \text{ diss.} + 2NO^2H + Q$$

Les conditions des expériences sont indiquées dans le tableau qui suit :

Poids de nitrite.	Vol. sol. nitrite.	Vol. sol. sulfur.	t.	Δt.	Q.
gr					Cal
0,8500	300	300	8°6	0°094	9,20
1,2980	300	300	8,8	0,144	9,20
0,9620	300	300	9	0,107	9,24

Avec des solutions de nitrite un peu plus concentrées, $1^{gr},746$ et $1^{gr},695$ dissous dans 300 cc., on a trouvé $9^{cal},80$ et $9^{cal},70$; ces valeurs plus grandes doivent correspondre à un commencement de décomposition.

Des trois équations thermiques suivantes, on déduit pour la valeur X de la chaleur de neutralisation moléculaire, $11^{cal},1$.

$$2NO^2H \text{ diss.} + 2NaOH \text{ diss.} = 2NO^2Na \text{ diss.} + 2H^2O + 2X$$

$$SO^4H^2 \text{ diss.} + 2NaOH \text{ diss.} = SO^4Na^2 \text{ diss.} + 2H^2O + 31^{Cal},4$$

$$2NO^2Na \text{ diss.} + SO^4H^2 \text{ diss.} = SO^4Na^2 \text{ diss.} + 2NO^2H \text{ diss.} + 9^{Cal},20$$

D'après cette chaleur de neutralisation, la force de l'acide azoteux est tout à fait comparable à celle de la deuxième fonction acide de l'acide phosphorique.

Chaleur de formation de l'azotite de sodium. — La chaleur de formation de l'acide azoteux en solution étendue a été déterminée par Berthelot :

$$N + O^2 + H + Aq = NO^2H \text{ diss.} + 30^{Cal},3$$

En utilisant les données précédentes :

$$NO^2H \text{ diss.} + NaOH \text{ diss.} = NO^2Na \text{ diss.} + H^2O + 12^{Cal},1$$

$$NO^2Na \text{ sol.} + Aq = NO^2Na \text{ diss.} - 3^{Cal},52$$

ainsi que les chaleurs de formation et de dissolution de Na^2O et NaOH :

$$Na^2 + O = Na^2O \text{ sol.} + 100^{Cal},7$$

$$Na^2O \text{ sol.} + Aq = Na^2O \text{ diss.} + 55^{Cal},5$$

$$NaOH \text{ sol.} + Aq = NaOH \text{ diss.} + 9^{Cal},8$$

on déduit les chaleurs de formation du nitrite à l'état solide et à l'état dissous :

$$N + O^2 + Na = NO^2Na \text{ sol.} + 88^{Cal},52$$

$$N + O^2 + Na = NO^2Na \text{ diss.} + 85^{Cal}$$

Le passage de l'azotite à l'azotate par oxydation, correspond par molécule d'oxygène au chiffre considérable de $45^{cal},76$.

$$2NO^2Na \text{ sol.} + O^2 = 2NO^3Na \text{ sol.} + 45^{Cal},76$$

N° 32. — Sur le prétendu acide méthane-tétracarbonique; par M. Eyvind BŒDTKER.

(3.2.1920)

Dans un mémoire antérieur (1) nous avons étudié la décomposition du nitrite d'isoamyle sous l'influence de la lumière. Nous avons indiqué que ladite décomposition donne naissance à un corps que nous avons caractérisé comme l'acide méthane-tétracarbonique, $C(COOH)^4.5H^2O$. Quoique nous ayons opéré sur moins de 1 gr. de substance les analyses étaient si concordantes et correspondaient si bien à la formule proposée que nous n'avons pas hésité à l'adopter.

Cependant, certains faits nous indiquaient qu'un examen ultérieur du corps en question s'imposait.

D'abord parce que nous n'avons pas réussi à en faire la synthèse. Or, par oxydation très ménagée de la pentaérytrithe, $C(CH^2OH)^4$, on devait selon toute probabilité arriver directement à l'acide méthane-tétracarbonique. Nous avons changé les conditions de l'oxydation de toutes manières et nous n'avons jamais obtenu comme produit que l'acide oxalique.

Puis MM. Scholl et Egerer (2) ont préparé des éthers-sels de l'acide méthane-tétracarbonique en faisant réagir l'éther de l'acide chloro-formique, $ClCOOC^2H^5$, sur l'éther de l'acide malonique sodé, $Na^2C(COOC^2H^5)^2$.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 17, p. 371.
(2) *Ann. Chem.*, t. 397, p. 361.

Or, cet éther de l'acide méthane-tétracarbonique, hydrolysé par l'acide sulfurique très étendu, ne fournit pas l'acide correspondant; il se décompose en donnant de l'acide malonique.

Il nous fallait donc attendre que la décomposition spontanée du nitrite d'isoamyle nous ait fourni assez de matière pour reprendre nos recherches. Nous en étions là, lorsque MM. H. Sandqvist et E. Mohlin (1) publièrent un mémoire où il est démontré que le produit dont il s'agit n'est autre chose que le tétraoxalate d'ammonium bien connu $(COONH^4).COOH + (COOH)^2 + 2H^2O$. Nous n'avons pas tardé à constater qu'ils avaient parfaitement raison. Par conséquent l'acide méthane-tétracarbonique n'existe pas et il paraît même douteux qu'il puisse exister.

Nous avons donc commis la regrettable erreur d'omettre d'essayer si une substance, produit de décomposition d'une matière azotée, ne contenait pas d'azote. Cela établi, nous estimons que les résultats de nos analyses sont bien propres à faire tirer la conclusion erronnée que nous avons adoptée. Or, la teneur en carbone et en hydrogène du prétendu acide méthane-tétracarbonique ne diffère que peu de celle de l'oxalate en question. Il en est de même en ce qui concerne la teneur en baryum des sels correspondants. Quant à la basicité de l'acide, que nous avons trouvée par titrage être quadrivalente au lieu de trivalente, cela tient évidemment à la présence de l'ammoniaque que nous n'avons pas soupçonnée et qui rend le virage de la phénolphtaléïne incertain.

Bien que nous soyons persuadé que nous aurions fini par découvrir notre erreur nous-même, nous sommes heureux que la vérité soit déjà établie par les recherches de MM. Sandqvist et Mohlin.

Kristiania, janvier 1920.

(Laboratoire de chimie de l'Université).

N° 33. — Caractères et composition du primevérose; par MM. A. GORIS, et Ch. VISCHNIAC.

(13.1.1920)

Dans un travail antérieur (2) nous avons donné le procédé d'extraction, la composition et la constitution de deux glucosides retirés du *Primula officinalis*. Jacq. :

(1) Svensk farmaceutisk tidsskrift, 1919, p. 626.

(2) A. Goris, M. Mascré, Ch. Vischniac, Etude des essences de primevère, *Bull. scient. et indust. de la maison Boure-Bertrand*, 1912, p. 1-66; *Bull. Sc. Pharm.*, 1912, t. 19, p. 577-598, 648-670.

La *primevérine* se dédouble sous l'influence d'un ferment particulier, la *primevérase*, en un éther méthylique de l'acide β-méthoxyrésorcylique et en un biose nouveau ;

La *primulavérine* donne, dans les mêmes conditions, un éther méthylique de l'acide *m*-méthoxysalicylique et le même biose que nous avons désigné sous le nom de *primevérose*.

Nous avions indiqué, à co moment, quelques propriétés de ce sucre, nous proposant toutefois d'en faire, par la suite, une étude plus approfondie. Dans le présent travail nous complétons les caractères de ce biose et donnons en même temps la nature de ses composants.

Caractères du primevérose. — Le primevérose cristallise anhydre. Il est soluble dans l'eau, l'alcool à 80°, l'alcool méthylique. Son point de fusion instantané au bloc Maquenne est 209-210°. Par un chauffage lent, il commence à fondre vers 192°, en brunissant.

Ce sucre possède la multirotation.

Une solution aqueuse renfermant 1gr,817 de primevérose dans 25 cc. donne, dans un tube de 2 dcm, immédiatement après dissolution, une déviation de — 3°,18′; 24 heures après la déviation devient —0°,30′.

De ces observations on tire :

Pouvoir rotatoire initial :

$$\alpha_D = \frac{3,3 \times 25}{2 \times 1,817} = +22°,70$$

Pouvoir rotatoire fixe :

$$\alpha_D = \frac{0,5 \times 25}{2 \times 1,817} = -3°,43$$

La variation de rotation est extrêmement rapide au commencement, se ralentit ensuite et la rotation devient constante au bout de 7 heures environ.

Le tableau suivant donne la rotation observée à intervalles rapprochés :

Au moment de la dissolution.....	+ 3°18′
Au bout de 1 heure	+ 1,38
— 2 h. 1/4.....	+ 0,28
— 3 h. 1/2.....	± 0,0
— 4 h. 1/2.....	— 0,12
— 5 h. 1/2.....	— 0,18
— 7 heures.....	— 0,28
— 24 heures.....	— 0,30

Dans les observations faites antérieurement, nous avons trouvé, pour une concentration de 1 gr. 35, dans 26 cc. d'eau, α_D initial : +23°,11 et α_D fixe = —3°,17. Une solution beaucoup plus diluée (1gr,846 dans 75 cc. d'eau) a donné régulièrement : + 23°,01 et —2°,03.

Le primevérose réduit la liqueur de Fehling instantanément à chaud, lentement à froid.

Traité à chaud par le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de soude, le primevérose donne une osazone. Cette osazone se présente sous forme de belles aiguilles d'un jaune clair, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool à 90° et à 60°, dans l'alcool méthylique (différence avec la phénylglucosazone), dans l'acétone, insolubles dans l'éther (différence avec la phénylxylosazone) et le chloroforme.

Elle fond instantanément à 224°-226° ; après contact prolongé sur le bloc elle commence à fondre vers 204-207°.

Les acides dilués hydrolysent à chaud le primevérose.

L'invertine et l'émulsine sont sans action sur lui ; il ne fermente pas en présence de la levure de bière.

Nature des composants du primevérose. — Nous avons dit que le primevérose est un biose. Nous allons montrer que ce sucre se compose de deux molécules de monoses, l'une un hexose — le glucose, l'autre un pentose — le xylose.

Poids moléculaire. — Une solution de 5.415 0/0 (1gr,350 de sucre dans 24gr,942 d'eau) donne un abaissement du point de congélation de 0°,34' d'où :

$$M = 18,5 \times \frac{5,415}{0,34} = 294$$

Calculé pour $C^{11}H^{20}O^{10}$..... = 312

Réaction des pentoses. — 1° Traité à l'ébullition par un acide minéral, le sucre fournit du furfurol qui colore le papier à l'acétate d'aniline.

2° La solution sucrée, par ébullition avec l'acide chlorhydrique et l'orcine, donne une coloration bleu-violacé, identique à celle que donne, dans les mêmes conditions, un mélange à parties égales de pentose et d'hexose.

3° Nous avons dosé la proportion du pentose par le procédé de Kröber (1); le furfurol formé à partir du sucre sous l'influence des

(1) Kröber. Untersuchungen über die Pentosanbestimmungen mittelst der Salzaüre Phloroglucinmethode nebst einigers Anwendungen. *Journ. für Landwirtschaft*, 1901, t. 4, p. 357.

acides dilués est combiné à la phloroglucine et le phloroglucide obtenu est pesé. Les chiffres obtenus correspondent à une molécule de pentose pour une molécule de biose.

Hydrolyse du biose. — $1^{gr},4536$ de primevérose sont hydrolysés par SO^4H^2 à 2 0/0. L'hydrolyse est assez lente et ne devient complète qu'après 5 heures de chauffage sur un bain-marie bouillant. La solution, ramenée à 50 cc., donne une déviation $\alpha_D = +2^\circ,10'$.

Le pouvoir réducteur de $2^{cc},5$ de cette solution exprimé en glucose, correspond à 74 mmgr. de glucose, d'où la teneur en sucre réducteur dans les 50 cc. $= 1^{gr},480$.

En calculant d'après ces données le pouvoir rotatoire spécifique de la solution, on trouve :

$$\alpha_D = \frac{2,166 \times 50}{2 \times 1,48} = +36^\circ,58$$

En admettant, ce qui va être prouvé par la suite, que les deux monoses formés sont le glucose et le xylose, on aurait dû trouver $\alpha_D = +2^\circ,16$ et le poids du sucre réducteur $= 1^{gr},537$ et $\alpha_D = \frac{2.266 \times 50}{2 \times 1,537} = +36^\circ,85$.

En effet, d'après la formule :

$$\underset{\text{Primevérose.}}{C^{11}H^{20}O^{10}} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Xylose.}}{C^5H^{10}O^5}$$

1.4536 de primevérose donneraient respectivement $0^{gr},8385$ de glucose et $0^{gr},6985$ de xylose, on aurait alors :

$$\left.\begin{array}{l} \underset{\alpha_D \text{ du glucose}}{+52^\circ} = \frac{\alpha \times 50}{2 \times 0,8385} = +1^\circ,714 \\ \underset{\alpha_D \text{ du xylose}}{+19^\circ} = \frac{\alpha \times 50}{2 \times 0,6985} = +0^\circ,530 \end{array}\right\} +2^\circ,274 \quad \text{ou} \quad +2^\circ 16'$$

Les petites différences qu'on observe dans le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur sont dues vraisemblablement à une légère destruction du pentose, sous l'influence des acides.

Osazones. — On traite la solution hydrolysée par l'acétate de phénylhydrazine, dans les conditions habituelles. La solution bouillante est filtrée à la trompe. La phénylxylosazone, qui n'est pas complètement insoluble à chaud, cristallise par refroidissement du filtrat; on lave à l'eau, puis avec une petite quantité d'alcool et d'éther, et l'on obtient une osazone pure. Point de fusion instantané sur le bloc Maquenne : 164-165°. Insoluble dans l'eau froide,

légèrement soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'acétone et l'éther.

Le précipité qui s'est formé à chaud est constitué par la phénylglucosazone, mélangée d'une certaine quantité de xylosazone. Pour isoler la première à l'état pur, on laisse digérer le mélange avec l'alcool méthylique et avec l'éther jusqu'à ce que ces solvants n'enlèvent presque plus rien au mélange.

La phénylglucosazone reste insoluble. On l'essore, on la lave à l'alcool méthylique et à l'éther. P. F. 230°.

Fermentation. — Le primevérose ne fermente pas par la levure de bière; après hydrolyse la solution devient partiellement fermentescible. On arrive ainsi à détruire le glucose dans le mélange, et à obtenir le xylose pur et cristallisé. Voici comment on opère.

La solution hydrolysée est neutralisée par le CO^3Ca. On la filtre et on l'additionne de levure de bière. Au bout de 4 à 5 jours la fermentation est terminée. On filtre, on défèque la solution avec quelques gouttes d'acétate neutre de plomb, on filtre de nouveau et on élimine l'excès de plomb par H^2S. La solution filtrée est évaporée à siccité. On reprend par l'alcool à 50 0/0 pour éliminer les traces de sulfate de chaux, on filtre, on concentre jusqu'à consistance de sirop et on amorce avec un cristal de xylose. Au bout de 2 à 3 jours toute la masse cristallise. On sèche les cristaux sur une plaque poreuse et on les fait recristalliser ensuite dans l'alcool. On obtient ainsi un produit blanc, fondant à 144°. On identifie le sucre par son osazone, son pouvoir rotatoire et le xylonobromure de cadmium qui est caractéristique.

Le primevérose est le premier biose constitué par du glucose et xylose que l'on connaît (1). C'est également un des rares bioses définis qu'on ait réussi à préparer par hydrolyse diastasique d'un glucoside.

N° 34. — Constitution du primevérose, de la primevérine et de la primulavérine; par MM. A. GORIS, et Ch. VISCHNIAC.

(13.1.1920).

Nous avons établi que le primevérose se compose d'une molécule de xylose et d'une molécule de glucose. Ce sucre fournit une

(1) F. B. Power et A. H. Salway ont isolé des tiges foliées du *Daviesia latifolia* R. Br. un glucoside, le dibenzoylglucoxylose qui se dédouble par la baryte en acide benzoïque et un sirop qu'ils n'ont pu faire cristalliser mais dont la constitution répond à celle d'un biose et d'un pentose. Des produits

osazone et réduit la liqueur de Fehling ; il possède par conséquent une fonction aldéhydique libre. Il n'en possède qu'une seule, son pouvoir réducteur avant hydrolyse correspondant à un seul groupement aldéhydique pour une molécule de biose :

$0^{gr},0673$	de primevérose	correspondent à	$42^{mg},0$	de glucose
0,120	—	—	80,5	—

D'autre part, 10 cm. de liqueur de Fehling ($34^{gr},64$ $SO^4Cu,5H^2O$, pour 1000 cc.) sont réduits par $0^{gr},077$ de primevérose. En prenant comme pouvoir réducteur celui du glucose ou du xylose, qui sont presque identiques, on voit que la réduction du primevérose correspond sensiblement à un biose, formé par ces deux monoses et ne possédant qu'un seul groupement réducteur libre. D'ailleurs dans tous les polyoses connus on admet que la combinaison des monoses entrant dans leur composition se fait par une fonction aldéhydique.

Il s'agit maintenant d'établir lequel des groupements aldéhydiques, celui du glucose ou du xylose est éthérifié dans la molécule du primevérose.

Nous avons eu recours à la méthode appliquée avec succès par G, Bertrand et Weisweiler (1) dans l'étude de la constitution du vicianose.

Par oxydation ménagée du biose, en milieu maintenu constamment neutre, on obtient un acide bionique. Le sel de cet acide fournira par hydrolyse, d'un côté un monose non attaqué, et d'autre part un acide monobasique provenant du second monose dont le groupement aldéhydique a été primitivement libre.

Pour effectuer cette oxydation et la séparation des deux produits qui en dérivent, on opère de la manière suivante :

On dissout 1 partie de primevérose dans 5 à 6 parties d'eau, on y ajoute une partie de CO^3Ca et une partie de brome. On agite de temps en temps. Au bout de 1 à 2 heures, le brome est complètement dissous. On laisse la réaction se continuer à froid. En

d'hydrolyse les auteurs ont pu isoler le glucose à l'état pur et cristallisé, ils n'ont pu faire cristalliser le xylose mais l'ont caractérisé par son osazone (*Journ. of the Chem. Soc.*, Dibenzoylglucoxylose : A natural benzoyl derivative of a new disaccharide, 1914, t. **105**, p. 1062). Tuten aurait isolé des eaux mères un isomère de ce glucoside, l'isodibenzoylxyloglucose. (*The Pharm. Journ.*, (4) 1914, t. **39**, p. 882).

(1) Bertrand et Weisweiler Sur la constitution du vicianose et de la vicianine (*C. R.*, 1910, t. **151**, p. 884).

48 heures l'odeur du brome disparait. On fait passer quelques instants un courant d'air ou de CO^2 pour éliminer les dernières traces de brome, on filtre, on concentre fortement le liquide et on reprend le sirop par l'alcool à 90°. Le primevérobionate de Ca précipite, tandis que le $CaBr^2$ reste en solution. On essore le précipité, on le redissout dans une petite quantité d'eau et l'on précipite de nouveau par l'alcool à 95°. Après un troisième traitement analogue, le sel de calcium ne contient pratiquement plus de bromure.

Après dessiccation dans le vide sulfurique le primevérobionate de Ca se présente sous forme d'une poudre blanche.

La quantité de sel dont nous disposions était trop faible pour en entreprendre l'étude, et nous l'avons soumis directement à l'hydrolyse.

La poudre est dissoute dans une quantité convenable d'eau, additionnée de 3 0/0 de SO^4H^2. On maintient la solution au B.-M. bouillant pendant 4 heures, après quoi on neutralise par le CO^3Ca et l'on filtre bouillant. La solution renferme le sel de calcium d'un monoacide et le monose non attaqué. On concentre fortement la solution et on l'additionne d'alcool à 90°. Le sel de calcium précipite et le sucre reste en solution.

On purifie le sel de calcium en le reprenant par une petite quantité d'eau, de manière à éliminer le SO^4Ca. Ce sel s'est montré identique au gluconate de calcium, qui est caractéristique pour le glucose.

La solution alcoolique renfermant le sucre non attaqué, mélangé d'un peu de gluconate de Ca est évaporée, et l'on reprend le résidu par une très petite quantité d'eau. Le xylose étant extrêmement soluble dans l'eau, on arrive ainsi à une séparation presque complète du sucre. On évapore la solution dans une capsule tarée, on la sèche dans le vide sur SO^4H^2 jusqu'à poids constant, on reprend le résidu par de l'eau et on en détermine le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur.

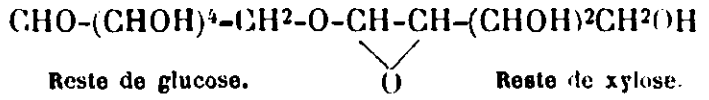
La dernière détermination sert à vérifier le degré de pureté du sucre, le gluconate de Ca étant sans action sur la liqueur de Fehling.

Une partie de cette solution sert ensuite à préparer l'osazone, une autre à la préparation du xylonobromure de cadmium.

Tous ces essais confirment, de manière absolue, que le sucre non attaqué est bien le xylose.

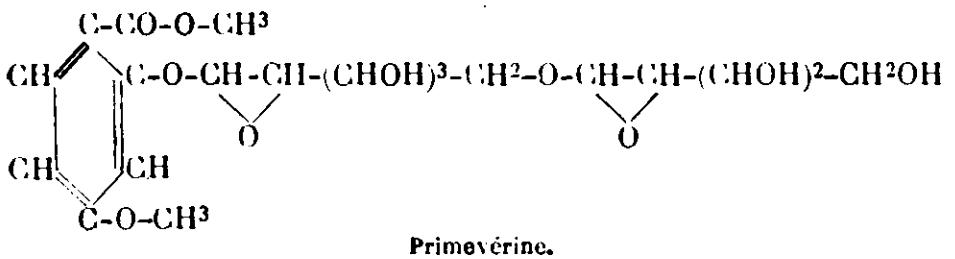
Il résulte de ces déterminations que dans le primevérose la

fonction aldéhydique libre du biose appartient au reste du glucose. La formule de ce sucre est par conséquent la suivante :

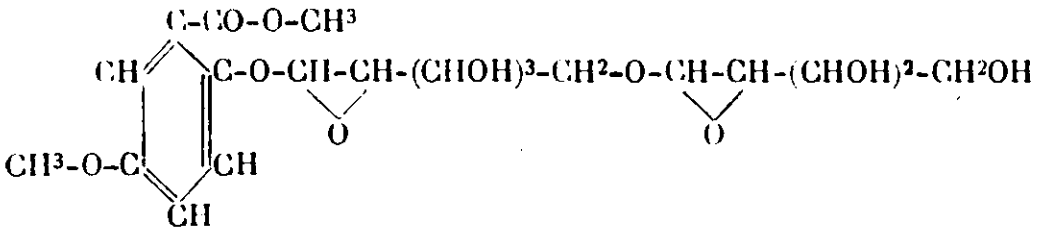


Il est à remarquer que dans tous les bioses réducteurs connus jusqu'à maintenant, renfermant du glucose et un autre hexose, comme dans le cas du lactose et du mélibiose, ou du glucose et un pentose comme dans le vicianose et le primevérose, l'aldéhyde libre appartient toujours au reste glucosique. Lorsque ces sucres font partie d'une molécule glucosidique, c'est par l'intermédiaire de ce groupement aldéhydique que la combinaison se fait avec la fonction phénolique ou alcoolique du noyau aromatique.

La *primevérine* se dédoublant en primevérose et éther méthylique de l'acide β-méthoxyrésorcylique, et la *primulavérine* en primevérose et éther méthylique de l'acide *m*-méthoxysalicylique, auront donc les formules développées suivantes, qui expliquent toutes les propriétés de ces glucosides, et en particulier l'absence de leur pouvoir réducteur :



Primevérine.



Primulavérine,

Nous rappellerons que de ces deux glucosides, le premier seul, la primevérine, a été obtenu à l'état pur.

Point de fusion : 206° ; $\alpha_D = -71°53$.

La primulavérine n'est connue que par ses produits de dédoublement; le primevérose et l'éther méthylique de l'acide *m*-méthoxysalicylique. Le composé cristallisé, fondant à 163° et dont le pouvoir rotatoire est de —66°,51, obtenu au cours des extractions ou des recristallisations, ne peut être considéré comme étant la primulavérine pure.

Par dédoublement diastasique, puis saponification, ce corps donne un mélange d'acide β-méthoxyrésorcylique et d'acide *m*-méthoxysalicylique. Il ne doit donc être considéré que comme un mélange eutectique de corps probablement isomorphes.

Jusqu'alors nous n'avons pu obtenir ce glucoside à l'état pur, mais sa présence dans les diverses espèces de *Primula* ne fait aucun doute.

N° 35. — Le cuivre dans la terre et les plantes, par MM. L. MAQUENNE et E. DEMOUSSY

(23.1.1920)

I. — La présence du cuivre dans l'organisme des végétaux est un fait qui, considéré d'abord comme accidentel, a été ensuite reconnu normal chez un grand nombre d'espèces, nous pouvons dire aujourd'hui chez toutes, car il n'en est pas une qui, jusqu'à présent, se soit montrée exempte de ce métal. Le cuivre se rencontrant même dans les plantes dont la culture ne nécessite pas l'emploi d'anticryptogamiques spéciaux, on est conduit à admettre que le sol en renferme toujours. C'est là ce qui nous a conduits à le rechercher et à en déterminer la proportion dans des terres aussi variées que possible. Le cuivre n'ayant ici d'autre intérêt que l'influence qu'il peut exercer sur la végétation, il fallait imaginer une méthode donnant seulement la quantité de métal qui se trouve dans la terre à l'état *assimilable*, c'est-à-dire sous une forme assez peu stable pour que les racines, toujours acides, puissent s'en saisir. Ce ne pouvait être qu'une méthode empirique; nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant, qui a l'avantage d'être rapide et de donner des résultats comparatifs, suffisamment constants.

On fait bouillir très doucement pendant une demi-heure, dans un vase conique préalablement taré, 6 gr. de terre fine avec 60 cc. d'acide sulfurique à 10 0/0, puis on ramène par addition d'un peu d'eau au poids primitif, on centrifuge et on évapore, suivant la richesse présumée de la terre, 10, 20 ou 30 cc. du liquide clair, dans une capsule de quartz, jusqu'au volume de 5 cc. environ. On sépare le sulfate de chaux qui s'est déposé à la centrifugeuse et on électrolyse la solution pendant une quinzaine d'heures, avec un courant de 4 milliampères pour une électrode de 2 × 10 millimètres. Alors on dissout le métal déposé dans 3 gouttes d'acide nitrique pur, on évapore, on calcine le nitrate de cuivre formé

dans une petite capsule de quartz, on redissout l'oxyde résiduel dans 3 gouttes d'acide chlorhydrique pur, on fait passer la solution, dont le volume, y compris les eaux de lavage, ne doit pas dépasser 2 cc., dans un petit tube bouché, on ajoute 2 gouttes de sulfate de zinc à 1 0/0, puis une goutte de ferrocyanure de potassium à 10 0/0 (fraichement dissous), on agite et on compare la coloration bleue qui se développe à celle que donne, dans les mêmes conditions, une solution de sulfate de cuivre titrée à 5 mgr. de cuivre métallique pour 100 cc. Le volume, évalué en gouttes, qu'il faut employer de cette dernière pour obtenir la même teinte fait connaître, à 2 ou 3 millièmes de mgr. près, la quantité de cuivre cherchée. Il n'a pas été tenu compte des changements de volume et de poids qui se produisent, dans le cas des terres calcaires, au moment de l'attaque du carbonate de chaux par l'acide sulfurique.

Nous avons examiné de cette manière 140 échantillons, qui nous ont été fournis par les stations agronomiques et un certain nombre de viticulteurs qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail, en raison des traitements aux bouillies cuivriques que nécessite la culture de la vigne et qui naturellement contribuent à augmenter la richesse du sol en cuivre.

Nous avons ainsi trouvé du cuivre partout, mais en proportions très inégales; les tableaux suivants donnent un résumé des résultats obtenus sur des terres arables proprement dites, toujours pauvres, et sur des terres à vigne, toujours riches, depuis la surface jusqu'au voisinage du sous-sol. Les quantités de cuivre sont exprimées en mgr. par kgr. de terre; dans le cas des sols arables ils représentent la moyenne des résultats obtenus sur plusieurs échantillons, dont le nombre est indiqué entre parenthèses. Le tableau relatif aux terres à vigne fait connaître en outre les localités d'où proviennent les échantillons et le nom de leurs envoyeurs.

1° *Terres arables proprement dites et divers.*

Aveyron, terres hautes de labour (5)		2
Calvados, herbages, cultures de ferme et de pommiers (7)		4
Eure-et-Loir, cultures diverses (14)		7
Finistère, cultures diverses, landes (10)		10
Gard, sable stérile du littoral		3
Ille-et-Vilaine, terre de jardin (Saint-Briac)		7
Seine	Muséum, jardin du laboratoire	30
	Muséum, pépinière	50
	terres de jardin, sous-bois (Clamart, 3)	7

Seine-et-Oise, cultures de ferme (5)	5
Seine-Inférieure, herbages, cultures diverses (11)	12
Vendée, terres de limon, dunes (4)	3
Yonne, terres à blé et à légumes (9)	3
Terre de bruyère	2
Terre du Maroc	3
Terre du Brésil (Santa-Cruz)	25
Terre du Japon	10
Cendres de la montagne Pelée	11
Basalte du plateau central	3
Granite de Vire	12
Microcline de Roscoff	1 ?
Muscovite	2
Eau de Seine, par litre	0,012
Eau de source	0,006
Eau de lavage de la terre du Muséum	0,034

Par exception, certaines terres s'écartent notablement, par leur richesse en cuivre, des moyennes précédentes; ainsi nous en avons trouvé trois, dans le département d'Eure-et-Loir, qui titraient respectivement 14, 19 et 30 mgr. au kgr. M. Garola, directeur de la station agronomique de Chartres, en a de son côté rencontré une qui renfermait 930 mgr. de cuivre, dont il n'a pu découvrir l'origine.

Un échantillon du Finistère, prélevé sur les schistes de Porsguen, s'est trouvé contenir 42 mgr. de cuivre; un autre, provenant d'éboulis soumis à la culture maraîchère en Seine-Inférieure, aux portes de Rouen, en renfermait 65 mgr., c'est-à-dire autant qu'une terre à vigne; un troisième, en provenance d'Envronville, dans le même département, titrait 28 mgr. Ces richesses exceptionnelles résultent sans doute de l'emploi intensif, comme engrais, de gadoues et de résidus d'équarrissage, désinfectés au sulfate de cuivre. Les autres échantillons présentaient une composition normale, avec seulement 1 à 5 mgr. de cuivre au kgr.

Quant aux terres du Museum, ce sont des terres rapportées, dont l'une, celle de la pépinière, a reçu fréquemment du sulfate de cuivre.

2° *Terres à vigne et terres arables comparées.*

Côte d'Or. — Envois de M. Mathieu, directeur de la station et de l'Institut œnologiques de Beaune et de Dijon.

Beaune	Vigne de la station sulfatée depuis 15 ans	61
	Jardin de la station	28

Champagne Saint-Nicolas.	Vigne traitée depuis 30 ans	100
	Terre arable	24
Dijon	Vigne de l'Institut traitée depuis 15 ans	39
	Jardin de l'Institut	8
Les Reversées	Vigne traitée depuis 20 ans	196
	Terre arable	39
Levernois	Vigne traitée depuis 30 ans	45
	Terre arable	8
Sainte-Marie-la-Blanche.	Vigne traitée depuis 20 ans	196
	Terre arable	9

GARD. — M. Fabre, de Nîmes, Compagnie des salins du Midi ; MM. Astruc et Roos, directeurs des stations du Gard et de l'Hérault.

Les Aubes	En vigne depuis plus de 25 ans	90
	Sans vigne	28
Beauvoisin	Vigne traitée depuis 1883	250
	Terre nouvellement défrichée	5
Margueritte	Coteau en vigne	50
	Coteau sans vigne	5
	Terre de plaine en vigne	55
	Terre de plaine sans vigne	2
Mas de Mahystre.	Vigne traitée depuis 1890	80
	Terre non sulfatée	12
Le Sorbier Grézan.	En vigne depuis 1892	250
	Sans vigne	20
Clarensac	Vigne sulfatée	70
Aigues-Mortes	Clos Lombard, sulfaté	60
	Clos du Puits, sulfaté	30
	Vignoble de Jarras, sulfaté (3)	150
	Terre inculte	2

HAUTE-GARONNE. — M. Vincens, directeur de la station œnologique.

Beaumont-sur-Lèze.	Terre à vigne	93
	Terre arable	16
Ondes	Terre à vigne	71
	Terre arable	8

HÉRAULT. — M. Roos; directeur de la station ; Compagnie des salins du Midi.

Condamme	Vigne sulfatée depuis 12 ans	107
	Traitée de 1882 à 1915, non depuis	43
	Terre non sulfatée	15
Villeroy près Cette.	Vigne sulfatée (3)	60
	Terre inculte	6

3° *Terres à vigne prises à différentes profondeurs.*

GERS.

	Surface.	Sous-sol.
Houtaubère Castelnau d'Auzan (M. Larnaude).....	75	5

GIRONDE.

Barsac (M. Capus).....	107	14
Pépinières de Béguey (M. Capus).....	160	71
Champ d'expériences de Cadillac (M. Capus).....	45	28
Château Lamarzelle, Saint-Emilion (M. Bouchart). Sol argileux....	178	8
Château Lamarzelle, Saint-Emilion (M. Bouchart). Sol siliceux....	160	3

CHARENTE-INFÉRIEURE.

	Jusqu'à 0m,12.	De 0m,12 à 0m,25.	De 0m,25 à 0m,37.	De 0m,37 à 0m,50.	A 0m,50.
Cozes (M. Verneuil).....	112	57	6	5	5

CÔTE D'OR.

Institut œnologique.....	20	6	6	7	6
Levernois.....	32	6	6	6	5

YONNE.

La Chainette..... ...	61	17	11	5	6
Vigne de Marcilly	128	18	5	5	5

Le fait le plus saillant qui ressort de l'examen de ces chiffres est la proportion parfois énorme du cuivre qui se trouve dans les terres à vigne sulfatées; les couches superficielles du sol arrivent alors à contenir jusqu'à 200 kgr. et 300 kgr. de cuivre métallique à l'hectare, ce qui équivaut à environ une tonne de sulfate cristallisé. Cette quantité n'est pas loin de correspondre à celle qu'on a fournie à la terre depuis les 25 ou 30 ans qu'elle est soumise à ce régime, car en année normale on fait, en moyenne, 4 ou 5 traitements, comportant chacun de 10 à 12 kgr. de sulfate de cuivre, ce qui fait en tout 50 à 60 kgr. par hectare et par an. Il est vrai que par les temps pluvieux et sur les terrains très humides on est conduit à doubler et même tripler le nombre de ces traitements; néanmoins il est certain, d'après les résultats que nous venons de rapporter, qu'il n'existe pas dans le sol de causes d'élimination du cuivre équivalentes à ses apports et que, la vendange n'en enlevant que des quantités négligeables, il s'y accumule. Le métal est retenu par les parties fines de la terre, en vertu de leurs propriétés absorbantes, comme aussi des réactions chimiques dont elles peu-

vent être le siège, sans que les eaux de drainage puissent le leur enlever autrement qu'en proportions infinitésimales.

Nous en voyons la preuve dans la composition rapportée ci-dessus d'une eau ayant traversé, sous une grande épaisseur, une terre moyennement riche en cuivre : la terre en question (pépinière du Museum) contenant 50 mgr. de cuivre par kgr., l'eau n'en renfermait que $0^{mgr},03$ par litre, quantité qui, nous pouvons le dire dès à présent, est incapable, en présence de chaux qui, par son action stimulante, est le meilleur antidote du cuivre, d'exercer aucune action nuisible sur la végétation.

C'est à cause de cette puissance d'absorption que le cuivre n'arrive pas à descendre dans les couches profondes du sol : ainsi que le montrent les tableaux précédents, le sous-sol et même la terre des vignobles régulièrement traités aux bouillies cuivriques ne renferment généralement pas plus de cuivre, à $0^{m},30$ de la surface, là où les labours cessent d'intervenir, que les terres arables proprement dites qui n'en ont jamais reçu ou qui n'en reçoivent que les quantités insignifiantes apportées par les engrais et les grains sulfatés.

Les terres à vigne s'enrichissent donc continuellement en cuivre. Cet enrichissement en un produit réputé toxique peut-il à la longue modifier les qualités naturelles du sol au point de le rendre moins productif? c'est évidemment une question qui se pose, plus sérieusement encore qu'autrefois, alors qu'on ignorait cette faculté que possède le cuivre de s'accumuler dans le sol. Aimé Girard se l'était déjà posée il y a 25 ans et, à la suite d'expériences exécutées en pleine terre, y avait répondu par la négative (1); tous les viticulteurs que nous avons consultés récemment à ce sujet, après un quart de siècle d'expérimentation, sont du même avis; nos recherches qui, a priori, semblaient faire pressentir un danger, donnent en même temps la raison de l'innocuité en grande culture du cuivre, si éminemment toxique lorsqu'il est seul. Cette raison repose tout entière sur les propriétés absorbantes du sol, qui retient le cuivre et l'immobilise avec une énergie que les plantes ne peuvent vaincre et qui est évidemment loin d'être épuisée; rien n'autorise d'ailleurs à supposer que ce métal insolubilisé arrive un jour à se redissoudre en proportion inquiétante. C'est là une conclusion rassurante pour l'avenir de nos terres à vigne, que l'on aurait pu croire un instant compromis par la pratique intensive des pulvérisations.

(1) *C. R.*, 1895, t. 120, p. 1147.

Nous remercions sincèrement toutes les personnes qui ont bien voulu nous aider dans ce travail en nous procurant les matériaux qui nous étaient nécessaires.

II. — Examinons maintenant les rapports qui peuvent exister entre le cuivre et les plantes.

On sait depuis longtemps que les végétaux renferment du cuivre et dans ces dernières années, M. Guérithault a fait connaître un certain nombre de résultats obtenus sur une quinzaine d'espèces différentes (1). C'était là, lorsque nous avons entrepris ces recherches, un fait acquis, qui s'explique par la présence universelle du cuivre dans la terre, que nous venons de démontrer, et au sujet duquel nous ne pouvions avoir d'autre prétention que de le généraliser davantage encore. Mais on ne savait absolument rien de sa répartition dans les différents organes d'une même plante, pour ce motif que les méthodes analytiques en usage ne se prêtent pas au très grand nombre d'observations qu'il est nécessaire de rassembler pour résoudre cette question.

Par les procédés classiques de dosage du cuivre il faut traiter au moins 5 gr. de cendres, c'est-à-dire partir d'environ 100 gr. de matière végétale sèche, correspondant à près d'un kilogramme de matière fraîche; c'est une masse qu'il est souvent impossible de se procurer et dont le traitement, en particulier l'incinération, est long et pénible. Notre méthode, qui permet de déceler le 1/500 et de doser le 1/200 de milligramme de cuivre, était tout indiquée pour cette étude (2); les nombres qui suivent ont tous été obtenus en partant de 3 gr. de matière sèche, incinérée dans de petites capsules de quartz, à l'air libre, au moyen de brûleurs à bec d'aluminium. Entre autres précautions utiles il est bon de se préserver des poussières qui, dans les laboratoires, sont souvent chargées de cuivre, mais, en général, les pertes sont plus à craindre que les apports extérieurs, surtout quand il s'agit de substances difficilement combustibles. C'est ainsi qu'on ne retrouve pas exactement, après calcination, la totalité du cuivre qu'on a intentionnellement ajouté à du sucre ou à de l'amidon; une partie du métal est entraînée par les gaz de la combustion, soit à l'état de vapeur, soit sous forme de combinaison volatile avec quelqu'un de ces gaz : c'est une question que nous n'avons pas eu le loisir d'examiner de plus près. Cette perte, d'ailleurs minime, n'est pas de nature à influencer notablement les résultats de l'analyse, qui restent comparatifs.

(1) *Bull. des Sciences pharm.*, 1911, t. **18**, p. 633.
(2) V. *Bull. Soc. Chim.*, (4) 1919, t. **25**, p. **272**.

Nous avons pu ainsi, sans difficulté, réunir un très grand nombre de données, dont nous rapporterons seulement une centaine; dans le tableau suivant les quantités d'eau sont rapportées à 100 parties de matière fraîche et celles de cuivre exprimées en milligrammes par kilogramme de matière sèche ou par litre de jus.

	Eau.	Cuivre.
Ailante.		
Jeune bois, 10 mai	42	8
Jeune écorce, 10 mai	46	10
La même macérée 24 h. dans l'eau	»	8
Bourgeons dormants, 5 avril	71,3	12
Bourgeons éclos, 10 mai	83,3	10
Lilas.		
Jeune bois, 5 avril	42,5	3
Jeune bois, 21 avril	77	8
Écorce, 5 avril	55,6	7,5
Bourgeons ouverts, 5 avril	73,8	7
Feuilles, 8 mai	67,5	8
Fleurs, 8 mai	62,5	7,5
Marronnier.		
Très vieille écorce	»	20
Jeune bois, 4 avril	52,4	4
Jeune bois, 12 avril	58,2	7
Écorce du précédent	52,3	8
Bourgeons dormants, 1 avril	»	20
Bourgeons éclos, 4 avril	67	18
Pétioles, 12 avril	87,5	14
Folioles, 12 avril	79	23
Folioles, 1er mai	78	12
Les mêmes macérées 3 jours dans l'eau chloroformée	»	7
Fleurs, 20 mai	84	16
Feuilles mortes, 20 août	»	12
Noyer.		
Bois jeune, 10 avril	51,9	5,5
Bois jeune, 6 mai	37,5	3
Écorce, 10 avril	55,9	6
Écorce, 6 mai	54	5
Bourgeons dormants, 10 avril	57,8	10
Bourgeons éclos, 17 avril	81,3	13
Bourgeons épanouis, 6 mai	71,7	20

	Eau.	Cuivre.
Troène.		
Bois jeune, 23 avril	55	6
Jeunes pousses, 23 avril	75	6
Vigne vierge.		
Tiges, 29 avril	61	5
Bourgeons, 29 avril	86	18
Aucuba.		
Bois jeune, 5 avril	75,3	6
Écorce, 5 avril	72,3	7,5
Bourgeons, 5 avril	81,5	22
Vieilles feuilles, 19 avril	71,7	4
Jeunes feuilles, 19 avril	82	23
Les mêmes macérées 2 jours dans l'eau chloroformée	»	15
Graines mûres	»	8
Buisson ardent.		
Vieilles feuilles, 3 mai	53	3
Jeunes feuilles, 3 mai	70,8	12
Fusain du Japon.		
Vieilles feuilles, 25 avril	68,7	3
Jeunes feuilles, 25 avril	80	12,5
Laurier cerise.		
Bois jeune, 12 mai	83,2	6
Bois d'un an, 12 mai	52,8	4
Vieilles feuilles, 12 mai	58	3,5
Jeunes feuilles, 12 mai	79,2	13
Lierre.		
Fruits, 30 avril	70	9
Vieilles feuilles, 30 avril	62,7	9
Vieilles feuilles, 10 mai	62,5	5
Jeunes feuilles	77,6	12
Pommes de terre.		
Tubercules	72 à 78	4 à 6
Jus des mêmes, centrifugé	»	2 à 3
Le même bouilli	»	1
Germes	84 à 91	18 à 28
Jus des germes centrifugé	»	0,25 à 0,75

Carottes.

	Eau.	Cuivre.
Racines	88	11
Jus centrifugé	»	2,5
Le même bouilli	»	1

Épinards.

Feuilles et pétioles	90,5	19
Jus centrifugé	»	4,5
Le même bouilli	»	0,75

Laitue.

Feuilles	95,4	40
Jus centrifugé	»	1
Le même bouilli	»	0,75

Romaine.

Feuilles	94,5	14
Jus centrifugé	»	1,5
Le même bouilli	»	1

Blé.

Grain entier	»	4,5

Pois gris.

Grain entier	»	6

Pois verts.

Gousses et grains, 28 juin	80	7,5 (1)
Gousses et grains, 26 juillet	85	12
Fanes encore vertes, 20 juin	72	9 (1)
Fanes encore vertes, 26 juillet	85	12

Pois ridés.

Grains non mûrs, 2 août	80,7	11
Cosses des précédents, encore vertes	85,5	9,5
Grains mûrs, 20 août	»	11
Cosses des précédents, desséchées	»	4

(1) Plante récoltée sur une terre de l'Yonne, exceptionnellement pauvre en cuivre.

	Eau.	Cuivre.
Haricots flageolets.		
Grains non mûrs, 2 août	88,5	11
Cosses des précédents, encore vertes	84,8	9
Grains mûrs, 20 août	»	11
Cosses des précédents desséchées	»	4,5
Prunes.		
Pulpe du fruit	91	9
Noyaux entiers	24	8,5
Amande	»	19
Coque du noyau	»	5,5
Abricots.		
Amande	»	13
Coque du noyau	»	3
Cerises.		
Amande	»	27
Coque du noyau	»	12
Fèves.		
Grains décortiqués	»	14
Téguments	»	5,5
Haricots d'Espagne.		
Grains décortiqués	»	5,5
Téguments	»	3
Ricin.		
Grains décortiqués	»	9
Téguments	»	8

Une première constatation s'impose à l'examen de ces chiffres : c'est que le cuivre se rencontre dans toutes les parties d'une même plante, depuis la racine jusqu'aux tiges, aux feuilles, aux fleurs et aux fruits; cela témoigne d'une mobilité qu'on ne lui connaissait pas encore et qui est toute semblable à celle que possèdent les autres substances métalliques, telles que la chaux, la magnésie et la potasse. Cette faculté de migration ne peut appartenir qu'à des corps solubles dans le suc cellulaire : c'est, en effet, le cas du cuivre. Le jus extrait par pression d'une plante quelconque et cen-

trifugé pour en séparer toutes les particules solides en suspension renferme du cuivre, et ce cuivre est précipitable par la chaleur, comme les phosphates et les albuminoïdes; après ébullition on le retrouve presque entièrement dans le coagulum, si bien que le liquide, centrifugé à nouveau, n'en contient plus que des traces, généralement moins de 1 mgr. par litre : première analogie à noter entre le cuivre et les substances alimentaires indispensables à la nutrition des plantes. On en trouve une autre, également intéressante, dans l'avidité extrême avec laquelle les végétaux s'emparent du cuivre, même dans des milieux qui n'en renferment presque pas : c'est ainsi que nous avons dosé 7 mgr. de cuivre par kgr. de matière sèche dans des pois récoltés sur une terre qui en contenait seulement 1 à 2 mgr., et c'est pourquoi, lorsqu'on fait plusieurs cultures successives dans une même solution cuivrée, la seconde est toujours meilleure que la première et la troisième meilleure que la seconde.

Au point de vue de la répartition du cuivre dans les différents organes de la plante nos résultats sont plus importants et surtout plus suggestifs encore; on peut les résumer en disant que c'est toujours aux points où l'activité vitale est ou doit devenir la plus grande que le cuivre se porte de préférence. Au début du printemps on en trouve plus dans les bourgeons que dans le bois; la différence s'accentue d'ordinaire à mesure que la végétation devient plus active et les jeunes feuilles issues de ces bourgeons contiennent davantage de cuivre que toutes les autres parties de la plante. Si l'on s'adresse à une espèce vivace qui ne se dépouille pas complètement en hiver, comme le lierre, le fusain du Japon, l'aucuba, le laurier cerise ou le buisson ardent, on constate que les feuilles de l'année sont beaucoup plus riches en cuivre que celles de l'année précédente, comme si ces dernières avaient abandonné leur métal pour satisfaire à quelque besoin physiologique de celles qui doivent les remplacer; on sait que la même chose s'observe pour les phosphates et les matières protéiques.

Si l'on examine maintenant ce qui se passe aux approches de la maturation, on voit le cuivre se diriger nettement vers les fruits. Chez les légumineuses, les pois ou les haricots, la graine encore verte contient à peu près autant de cuivre que sa cosse; à maturité, lorsque le tout se dessèche, elle en renferme davantage. La graine elle-même, décortiquée, renferme plus de cuivre que ses téguments, l'amande d'un noyau plus que sa coque. La chute des fruits est évidemment l'un des modes d'élimination du cuivre que les plantes ont absorbé au cours de leur vie active.

Ces constatations nous donnent la preuve que le cuivre, comme on aurait pu le croire d'après les exemples bien connus de la silice et du carbonate de chaux, ne se dépose pas dans les tissus végétaux à la façon d'un élément accidentel, par simple évaporation de l'eau qui l'amène. Ce mode de distribution du cuivre est même exactement l'inverse de celui qu'affecte la chaux, toujours plus abondante dans les organes vieillis, comme les feuilles mortes, l'écorce ou encore la cosse des légumineuses, qui ont évaporé beaucoup d'eau, que dans les organes jeunes, voire même les graines mûres. Le transport du cuivre vers les parties vitales de la plante est donc un processus physiologique analogue à celui qui préside à la migration des principes nutritifs essentiels, matières azotées, acide phosphorique et potasse. Un pareil rapprochement, aussi curieux qu'inattendu, entre des corps dont certains sont indispensables à l'évolution végétale et d'autres dont le rôle est inconnu, porte à croire que ceux-ci sont également utiles.

Nos recherches viennent ainsi soulever à nouveau cette question qui, malgré son haut intérêt physiologique, n'est pas encore scientifiquement résolue : le cuivre est-il nécessaire, favorable ou seulement indifférent au développement des plantes? On le considère généralement comme un accessoire, d'action nulle tant que sa proportion n'atteint pas celle où il devient toxique; les expériences que nous venons de rapporter montrent qu'il pourrait bien ne pas en être ainsi et que de nouvelles recherches sont nécessaires pour fixer définitivement le rôle du cuivre dans la végétation.

En tous cas, et c'est là la conclusion ferme de notre travail, il est dès à présent permis d'affirmer que le cuivre, à dose convenable, est un élément essentiellement migrateur, qui se déplace dans la plante en même temps et dans le même sens que ses principes alimentaires, sans porter le moindre préjudice aux tissus qu'il traverse.

N° 36. — Application de la méthode de dosage du mercure par le zinc en limaille aux composés organiques du mercure; par M. Maurice FRANÇOIS.

(20.1.1920).

Le procédé de dosage du mercure par la limaille de zinc que j'ai publié en 1918 (1) s'applique-t-il aux composés organiques du

(1) *Annales de Chimie*, (9), t. 10 ; 1918.

mercure? Telle est la question qui m'a été posée à plusieurs reprises depuis cette publication. Cette question a sa raison d'être. J'avais montré que le procédé s'applique à l'analyse des chloromercurates, des chloroiodomercurates, des iodomercurates des bases volatiles ainsi qu'à certains sels organiques, tels que le lactate de mercure, mais je n'avais pas essayé le dosage du mercure dans les composés organiques proprement dits.

Pour m'aider à résoudre la question qui présente de l'intérêt, M. Tiffeneau a bien voulu me donner de l'acétophénylmercure et de l'hexylchloromercure, M. Delépine du diphénylmercure, de l'éthylchloromercure et un dérivé résultant de l'action de l'iodure d'éthyle sur l'antipyrine-mercure, dérivé fort complexe découvert par M. Enry. Je leur adresse tous mes remerciements. J'ai pensé d'autre part qu'il serait utile d'examiner si le procédé est applicable au dosage du mercure dans certains sels à acide organique insoluble, tels que le benzoate de mercure et le salicylate de mercure de M. Lajoux, composé dans lequel la moitié du mercure existe sous une forme dissimulée.

Tels sont les corps sur lesquels j'ai travaillé et il est vraisemblable qu'un procédé qui s'appliquerait à eux tous permettrait d'analyser la presque totalité des composés organiques du mercure.

Il n'est pas inutile de rappeler ici en deux mots le procédé tel qu'il a été institué pour les sels de mercure. Il consiste à ajouter à la prise d'essai 0gr,500 d'iodure de potassium qui transforme le sel en iodure mercurique en partie dissous dans l'iodure de potassium, à ajouter dans ce mélange, par trois fois, à une demi-heure d'intervalle, 1 gr. de zinc pur en limaille et 10 cc. de solution d'acide sulfurique à 10 0/0. Après 24 heures, le mercure s'est en totalité déposé sur le zinc en formant un amalgame de zinc pauvre en mercure. Cet amalgame, bien lavé, est attaqué par l'acide chlorhydrique qui dissout le zinc sans toucher au mercure et laisse celui-ci sous forme d'un globule toujours unique que l'on pèse.

Les difficultés que présente l'analyse des composés organiques du mercure apparaissent nombreuses. Ce ne sont pas des sels, et, de ce fait, rien n'indique que leur mercure sera déplacé par le zinc. Ils ne sont pas transformés par l'iodure de potassium en iodure mercurique, sel qui se prête le mieux à la pratique du procédé. Ils sont en général très peu solubles dans l'eau; certains, comme l'acétophénylmercure et l'hexylchloromercure sont des

poudres légères qui ne sont pas mouillées par l'eau, surnagent indéfiniment dans ce liquide et n'entrent jamais en contact avec le zinc qui doit les décomposer. Aussi, le procédé, tel qu'il a été décrit, ne s'applique-t-il à aucun des corps cités plus haut. Ces corps peuvent rester indéfiniment en contact avec l'acide sulfurique et la limaille de zinc sans se décomposer.

Toutefois, en y regardant de plus près, on s'aperçoit que l'insolubilité est l'obstacle principal et vraisemblablement le seul. En effet, si on réussit à préparer une solution aqueuse de ces produits, ce que l'on peut faire avec l'acétophénylmercure, on constate que cette solution, si diluée soit-elle, prise sous un gros volume de 100 à 200 cc., dépose tout son mercure sur le zinc quand on l'additionne de limaille de ce métal et d'acide sulfurique étendu. Le principe de la méthode n'est donc pas en défaut. De même, si on prépare des solutions de diphénylmercure, d'éthylchloromercure et du dérivé éthylé de l'antipyrine-mercure dans l'alcool à 95° et si on les additionne de zinc en limaille et d'acide sulfurique dilué, elles déposent du mercure sur la limaille, et, si on attaque celle-ci par l'acide chlorhydrique, on obtient un globule de mercure.

La question revient donc à faire choix d'un dissolvant, qui, sous un volume raisonnable, permette d'amener en une ou plusieurs fois, la totalité de la prise d'essai à l'état dissous, qui puisse aussi maintenir en dissolution les produits résultant de la décomposition des dérivés organiques du mercure, en particulier les carbures et qui soit miscible aux acides étendus d'eau que l'on emploie en même temps que le zinc.

L'alcool fort répond à la plupart de ces conditions. Souvent, toutefois, son pouvoir dissolvant n'est pas suffisant pour dissoudre la totalité de la prise d'essai à froid. On sort d'embarras en faisant la dissolution vers 60° et en réchauffant à un moment donné, si une partie du corps se dépose par refroidissement. Mais, si on se sert de l'alcool fort (alcool à 95°) comme dissolvant, l'emploi de la solution d'acide sulfurique à 100 gr. par litre présente des inconvénients. Son action sur le zinc est atténuée par la présence de l'alcool; la petite quantité de sulfate de zinc qui se forme dans la réaction est insoluble et se dépose en cristaux; l'iodure de potassium que l'on ajoutait à la dose de 0gr,500 est également insoluble dans l'alcool.

En définitive, après certains tâtonnements, j'ai supprimé l'emploi de l'iodure de potassium, parfaitement inutile dans l'analyse des composés organiques qui ne sont pas des sels; j'ai remplacé

l'acide sulfurique dilué par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau qui donne avec le zinc du chlorure de zinc restant en solution dans les liqueurs alcooliques. Ces modifications faites je suis arrivé à des résultats tout à fait satisfaisants.

Voici la technique employée.

Dosage du mercure dans les composés organiques.

Tarer une fiole conique de 250 cc. environ, y introduire une prise d'essai voisine de 0gr,500 et déterminer le poids de cette prise d'essai (1). Ajouter 100 cc. d'alcool à 95°, porter la fiole sur un bain-marie pendant 10 minutes, la surveillant constamment, la retirant s'il est nécessaire et la reposant de façon à amener la dissolution sans atteindre l'ébullition.

Que la dissolution soit totale ou non, poser la fiole sur une table, ajouter 10 cc. d'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau, puis 1 gr. de zinc pur en limaille (2). Abandonner trente minutes. Si une partie du composé se dépose pendant ce temps sous forme de cristaux du fait du refroidissement, ne pas s'en inquiéter.

Les trente minutes écoulées, ajouter de nouveau 10 cc. d'acide chlorhydrique au demi et 1 gr. de zinc en limaille. Faire après trente nouvelles minutes une dernière addition de 10 cc. d'acide et de 1 gr. de zinc.

Quel que soit le cas, reporter la fiole conique sur le bain-marie pendant 10 minutes pour réchauffer le mélange sans atteindre l'ébullition. Pendant le chauffage, le corps à doser se redissout pour ne plus reparaître ultérieurement, le zinc dégage abondamment de l'hydrogène, son action s'accélère et la majeure partie du mercure se dépose sur la limaille.

Abandonner à froid 24 heures.

A ce point, tout le mercure étant fixé sur le zinc, il faut débarrasser l'amalgame des produits de la réaction, puis l'attaquer par l'acide chlorhydrique pour dissoudre la totalité du zinc.

La limaille de zinc n'ayant pas de tendance à surnager dans l'alcool, décanter le liquide sans le faire passer sur un filtre. Pratiquer ensuite quatre lavages par décantation, les deux premiers

(1) La dissolution ne s'effectuera facilement que si l'échantillon a été pulvérisé avant d'être séché.

(2) Il est utile de rappeler que le zinc ne doit pas contenir d'impuretés. Trois grammes doivent se dissoudre sans résidu dans l'acide chlorhydrique au demi.

avec un mélange de 100 vol. d'alcool à 95° et 30 vol. d'eau, les deux derniers avec de l'eau. Décanter cette fois les liquides de lavage sur un filtre sans plis, choisi pour filtrer rapidement.

Reporter l'entonnoir sur la fiole conique. Percer le filtre. Dans le but de faire retomber dans la fiole les quelques parcelles de zinc que les liquides de lavage ont entraînées, faire écouler sur les parois de ce filtre successivement 5 pipettes de 5 cc. remplies d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Incliner la fiole à 45° dans un verre à expérience et laisser 24 heures.

Décanter l'acide chlorhydrique dilué qui ne contient jamais de zinc surnageant, le remplacer par 25 cc. d'acide chlorhydrique fumant. Placer de nouveau la fiole dans la position inclinée.

Après 24 heures, on trouvera un globule de mercure toujours unique. Après décantation de l'acide chlorhydrique et deux lavages à l'eau, le faire passer dans une petite capsule à fond vernissé tarée, enlever la plus grande partie de l'eau au moyen d'un tube effilé sans toucher le globule, se débarrasser du reste au moyen de bandelettes de papier à filtrer à section nette qui prennent l'eau par capillarité, laisser sécher 4 heures à froid et peser.

En suivant ce procédé, j'ai obtenu les résultats suivants :

	Treuvé 0/0.	Calculé 0/0.
Acétophénylmercure	60.23	59.52
Hexylchloromercure	62.00	62.76
Diphénylmercure	56.28	56.49
Éthylchloromercure	75.22	75.61
Dérivé éthylé de l'antipyrine-mercure	31.10	31.25

Dosage du mercure dans les sels à acide organique insoluble.

L'application du procédé à la limaille de zinc à ces cas, c'est-à-dire au dosage du mercure dans le benzoate et le salicylate a été beaucoup moins laborieuse. Ces composés s'écartent en effet très peu des sels pour lesquels le procédé primitif a été institué et si l'on prend soin d'opérer dans un milieu qui maintienne en solution l'acide benzoïque et l'acide salicylique mis en liberté, on doit arriver à de bons résultats.

L'alcool convient mal. La soude convient au contraire merveilleusement. Comme je l'avais déjà fait remarquer tout au début de mon travail, elle favorise autant que l'acide sulfurique dilué, le déplacement du mercure par le zinc, ce qui tient à ce qu'elle décape le zinc et réagit sur lui en donnant de l'hydrogène.

On arrive donc à un résultat parfait en remplaçant purement et simplement dans le procédé primitif, applicable aux sels minéraux, l'acide sulfurique à 10 0/0 par une solution de soude, grossièrement titrée, contenant 100 gr. de NaOH par litre.

Le procédé se résume ainsi :

A la prise d'essai pesée dans une fiole conique de 125 gr., ajouter 0gr,500 d'iodure de potassium, puis 10 cc. de la solution de soude à 100 gr. par litre. Agiter pendant quelques instants pour dissoudre l'iodure de potassium et ajouter 1 gr. de zinc pur en limaille. Après une demi-heure, faire une seconde addition de 10 cc. de soude et 1 gr. de limaille, une troisième et dernière addition semblable une demi-heure plus tard. Abandonner 24 h.

Après ce temps, la solution de soude à 100 gr. par litre perçant les filtres, ajouter 50 cc. d'eau, décanter le liquide sur un filtre sans plis à filtration rapide, puis faire avec de l'eau quatre lavages par décantation. Reporter l'entonnoir sur la fiole, percer le filtre, faire retomber dans la fiole les parcelles de zinc retenues sur le filtre en faisant écouler d'un peu haut sur ses parois 25 cc. d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Enfin, abandonner de nouveau vingt-quatre heures pendant lesquelles une partie du zinc se dissoudra.

Décanter l'acide chlorhydrique au demi sans le faire passer sur un filtre, le remplacer par 25 cc. d'acide chlorhydrique fumant. Abandonner pour la dernière fois 24 heures.

Après ce temps, on retrouvera un globule de mercure unique qui sera recueilli et pesé comme il a été dit pour les composés organiques.

En appliquant ce procédé à l'analyse du benzoate et du salicylate de mercure, j'ai obtenu de bons chiffres et constaté qu'aucune des liqueurs chlorhydriques rejetées ne contenait trace de mercure.

N° 37. — Recherches analytiques diverses sur l'oxychlorure de carbone.

(23.1.1920).

I. — Recherche et dosage du chlore libre dans l'oxychlorure de carbone, par M. Marcel DELÉPINE

Quand on fabrique l'oxychlorure de carbone par union directe du chlore et de l'oxyde de carbone, il peut arriver qu'une petite quantité de chlore subsiste, soit qu'elle ait été en excès, soit

qu'elle n'ait pas eu le temps de se combiner et ait échappé aux substances déchlorantes ordinairement placées sur le trajet du gaz avant sa liquéfaction; cela peut avoir des inconvénients, tant pour l'emploi chimique que pour la conservation du phosgène en récipients. Aussi, est-il bon de se rendre compte de la présence de ce chlore libre : on y arrive, soit en regardant la coloration du gaz sous une épaisseur de plusieurs mètres dans un tube placé à côté d'un autre rempli d'air, de façon à viser simultanément une même plaque blanche à travers les deux tubes, soit par un barbotage dans une solution d'iodure, avec ou sans empois.

La coloration du gaz peut échapper, s'il s'agit de très petites proportions de chlore libre; on serait donc tenté de donner plus de confiance à la décomposition de l'iodure. La solution n'est cependant pas aussi simple qu'elle le parait, comme j'ai été fortuitement amené à le constater.

On m'avait demandé s'il était facile d'enlever, soit par l'étain, soit par l'arsenic, l'excès de chlore d'oxychlorures qui en contenaient manifestement. L'étain décolore complètement ces oxychlorures en quelques heures, l'arsenic (en morceaux), en un ou deux jours. Or, si on les volatilise ensuite en dirigeant leurs vapeurs dans une solution d'iodure, celle-ci se colore fortement; un dosage laisse même supposer qu'il y a plusieurs millièmes de chlore libre; m'étant adressé à un produit pur, j'ai obtenu des résultats du même ordre. J'en ai conclu que l'oxychlorure du carbone décompose les iodures avec mise en liberté d'iode, par suite de la formation d'un oxyiodure instable :

$$COCl^2 + 2INa = 2ClNa + COI^2 \rightarrow CO + I^2$$

Cette décomposition est en rapport avec la concentration : plus la solution est concentrée, plus elle est importante. A cet égard, j'ai fait quelques expériences comparatives : dans un même barboteur à 3 boules contenant 30 cc. de solution d'iodure, j'ai dirigé les vapeurs à une vitesse qui correspondait à environ $1^{cc},5$ de phosgène liquide par heure; j'ai ensuite dosé l'iode mis en liberté, au moyen d'hyposulfite, et mesuré l'acidité développée en même temps par suite de l'hydrolyse de l'oxychlorure. Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus :

Températures	0°	16°	20°	42°	16°	42°	20°
KI 0/0.....	50	50	50	50	14	14	10
$COCl^2$ 0/0 changé en $CO + I^2$.....	2.9	3.5	4.1	5.4	0.7	1.6	0.5
$COCl^2$ 0/0 hydrolysé..	23.1	22.2	25.0	25.0	65.4	71.2	»

Pour une même température, la décomposition en oxyde de carbone augmente avec la concentration en iodure ; cette décomposition augmente, pour une même concentration, avec l'accroissement de température. Par contre, l'hydrolyse s'accentue avec la dilution, sans être très influencée par la température.

Il en résulte une conséquence intéressante ; si on dilue assez la solution d'iodure, la mise en liberté d'iode par l'oxychlorure sera pratiquement nulle. L'expérience montre qu'une solution à un millième d'iodure ne se colore pas par le passage de quelques grammes d'oxychlorure. On peut même, d'après ces données, faire une démonstration des curieuses propriétés de l'oxychlorure : on fait passer successivement à travers des solutions d'iodure à un deux-millièmes et à 10 0/0 un même courant de phosgène : la solution étendue qui reçoit le gaz pur ne se colore pas, tandis que la solution plus concentrée traversée par le gaz fortement appauvri en oxychlorure par suite de l'hydrolyse dans le premier laveur se colore fortement.

Si, par un dispositif convenable, on dose l'oxyde de carbone formé en même temps que l'iode, on trouve que la réaction est bien celle formulée plus haut :

$4^{cc},75$ de $COCl^2$ liq. ont donné une quantité d'iode correspondant à $6^{cc},9$ d'hyposullite N/10 et $7^{cc},9$ d'oxyde de carbone humide à 24° et sous 760 mm. au lieu de 8,3 qu'on aurait calculé d'après la quantité d'iode ;

$3^{cc},6$ de $COCl^2$ liquide ont donné, de même, dans une solution beaucoup plus concentrée d'iodure, une quantité d'iode correspondant à $46^{cc},2$ d'hyposullite N/10 et 55 cc. d'oxyde de carbone humide à 18°,5, sous 760 mm. ; on aurait dû avoir précisément ce volume de gaz pour la quantité d'iode libérée.

L'hypothèse que l'iode ne proviendrait que d'une réaction secondaire, l'action de l'oxychlorure sur l'acide iodhydrique provenant lui-même d'une réaction d'équilibre entre l'iodure alcalin et l'acide chlorhydrique formé par hydrolyse, est à rejeter, car si au lieu d'iodure alcalin on se sert d'acide iodhydrique, on obtient une mise en liberté d'iode du même ordre qu'avec une solution d'iodure de même teneur. Dans le cas de la décomposition d'un iodure, les deux réactions :

$$COCl^2 + 2IM = 2ClM + CO + I^2 \quad \text{et} \quad COCl^2 + 2IH = 2ClH + CO + I^2$$

ont donc lieu simultanément dans les proportions respectives, ou à peu près, de chacun des composés iodés existants.

La preuve encore de la réalité de la décomposition directe de

l'iodure alcalin est fournie par l'emploi de solutions non aqueuses, ce qui exclut l'hydrolyse préalable. Si on verse une solution acétonique d'iodure de sodium dans une solution acétonique d'oxychlorure de carbone, il se produit une effervescence instantanée, tumultueuse, d'oxyde de carbone et la décomposition dépasse les trois quarts de l'oxychlorure mis en jeu.

Le résultat pratique des observations précédentes est donc que si l'on veut déceler le chlore libre dans l'oxychlorure de carbone par décomposition d'un iodure alcalin, la concentration de ce dernier ne devra guère dépasser le millième, sinon on s'exposera à toujours trouver ce métalloïde; des méprises de ce genre ont eu lieu. Le dosage se fera simplement en titrant l'iode libéré par de l'hyposulfite de titre approprié et en ayant égard à l'acidité due à l'hydrolyse (neutralisation éventuelle ou dosage très rapide).

On pourrait éviter de recourir à la volatilisation en brisant une ampoule de poids connu dans une solution de soude pure étendue placée dans un flacon bien bouché, puis ajoutant de l'iodure et acidulant; s'il y avait du chlore libre, il y aurait mise en liberté d'iode que l'on n'aurait plus qu'à titrer. Mais cette méthode conduirait à des erreurs si le phosgène avait séjourné dans des récipients de fer; nous verrons, en effet, que dans ce cas, il y a toujours du chlorure ferrique de dissous et, partant, susceptible de décomposer l'iodure comme le chlore libre lui-même.

II. — Destruction du phosgène par l'eau; dosage des échappées, par MM. DELÉPINE, R. DOURIS et L. VILLE.

Dans la fabrication, l'oxychlorure de carbone formé par la synthèse est liquéfié par un refroidissement convenable, mais comme on laisse un petit excès d'oxyde de carbone pour éviter l'inconvénient d'un reste de chlore libre et que l'oxyde de carbone n'est pas rigoureusement pur, il y a toujours des gaz résiduels qui sortent des appareils saturés de vapeurs d'oxychlorure à la température de liquéfaction. Ces vapeurs fort incommodantes doivant être détruites; il en est de même dans les ateliers où l'on manipule du phosgène, un peu en grand.

Nous avons fait, à cet égard, quelques expériences d'une grande simplicité et cependant intéressantes. On sait que l'oxychlorure persiste un certain temps dans l'air, même à doses faibles; son odeur est perceptible à des distances assez grandes du point d'émission; sa fonction de chlorure d'acide n'est donc pas détruite très rapidement par la vapeur d'eau atmosphérique; il faut des

temps très humides pour qu'il fume dans l'air. Sans faire de déterminations quantitatives, nous avons constaté, par exemple, qu'un cent. cube de gaz phosgène, soit au plus 5 mmgr. renfermé dans un flacon bouché à l'émeri de 5 à 600 cc. avec de l'air ordinaire, exhalait encore son odeur caractéristique après 15 jours. L'humidité naturelle de l'air, certainement plusieurs mmgr. de vapeur d'eau (dates, avril-mai 1916), n'avait donc pas détruit complètement le phosgène, bien qu'il y eut beaucoup plus de vapeur d'eau qu'il n'en fallait pour une hydrolyse complète en $CO^2 + 2ClH$.

Si dans un flacon semblable, on ajoute une goutte d'eau, quantité plus que suffisante pour saturer l'air, de sorte qu'il en reste à l'état liquide, l'odeur est encore perceptible après 4 heures, mais ne l'est plus après 12; avec 2 gouttes d'eau, l'odeur disparaît après 2 h.; avec 1 cc., après 1 h. La terre humide détruit aussi rapidement le phosgène.

Ainsi donc, l'eau liquide a une action destructrice rapide; si on la remplace par de l'acide chlorhydrique concentré, la destruction est retardée. Bien qu'il n'y ait pas réversibilité de la réaction, il n'en résulte pas moins que la présence d'acide chlorhydrique retarde beaucoup la réaction et l'on peut faire à cet égard des expériences démonstratives.

Dans l'une, on a enfermé en matras scellé une vingtaine de cc. d'oxychlorure avec une seule goutte d'eau, le 13 octobre 1916; le 26, la goutte diminuée était encore visible; elle ne l'était plus le 1er novembre. Dans une seconde expérience, on avait enfermé en un tube scellé étroit, une couche de 3 mm. d'eau, au-dessus de 2 cm. d'oxychlorure, le 20 octobre 1916; cette couche avait 2 mm. le 26, 1mm,3 le 1er novembre; le 4 novembre, elle n'avait plus assez d'épaisseur pour former une couche horizontale, elle s'était répartie en un collier annulaire au-dessous de la surface de l'oxychlorure et ne disparut qu'assez longtemps après. Dans ces cas, en effet, la goutte s'enrichit en acide chlorhydrique et se décompose de plus en plus lentement.

De ces expériences diverses et de celles qui ont été rapportées en I sur l'hydrolyse par barbotage, il a été déduit quelques conditions pratiques de destruction des vapeurs diluées d'oxychlorure. On peut en éliminer rapidement la majeure partie par circulation à travers des matériaux mouillés; il ne sera nécessaire d'avoir recours aux alcalis que pour les dernières traces.

On peut avoir intérêt à surveiller l'efficacité des tours d'absorption et il importe de pouvoir aisément doser les petites quantités

de gaz existant encore dans l'air. Voici le procédé que nous avons conseillé.

Au moyen d'un aspirateur approprié on fait passer un certain nombre de litres d'air (2 à 5 en 4 à 10 min.) dans un barboteur contenant 10 cc. d'une solution ainsi composée : soude normale pure 10 cc. ; alcool à 95°, 50 cc. ; eau dist. Q. S. pour 100 cc. Après l'aspiration on extrait le liquide, on rince le barboteur et l'on évapore les liqueurs dans une capsule de platine (ou de porcelaine) au bain-marie ; lorsqu'il ne reste plus que 2 cc. environ de liquide, on ajoute 2 gouttes d'acide acétique et on continue l'évaporation jusqu'à sec. On redissout le tout dans 2 cc. d'eau distillée et évapore de nouveau à sec pour détruire le biacétate de sodium qui aurait pu se former. Pour ce titrage, on ajoute dans la capsule même 2 cc. d'eau distillée, une goutte de solution de chromate neutre de potassium au dixième, puis de l'azotate d'argent N/40 jusqu'à virage au rouge. On fait un essai à blanc, en employant les mêmes doses de réactif; ordinairement, la première goutte de nitrate produit le virage. On a le dosage du chlore à 0gr,000,05 près.

D'assez nombreux dosages d'échappées d'oxychlorure faits à Aubervilliers par M. Lombard ont montré la fidélité et la simplicité de la méthode. Il va sans dire qu'elle est applicable aux gaz captés dans les mélanges de chlore, de chlorure d'étain, de chlorure de titane, d'oxychlorure et de leurs produits d'hydrolyse. Si les prélèvements ont été faits au moyen d'ampoules vides, puis ouvertes dans le milieu chloré, on introduit dans ces ampoules quelques gouttes d'eau ammoniacale que l'on fait ruisseler sur les parois, puis seulement après une dizaine d'heures, on rince l'ampoule avec le mélange alcalin sus-indiqué.

III. — Action de l'oxychlorure de carbone sur les récipients de fer industriels ; par MM. DELÉPINE et L. VILLE.

Pour son emmagasinement et son transport, l'oxychlorure de carbone est enfermé dans des récipients de fer, dont on peut l'extraire par le jeu d'un siphon dès que la température dépasse le point de liquéfaction, soit 8°.

Tandis que l'oxychlorure pris aux jauges de fabrication, alors qu'il n'a circulé que dans le plomb, est incolore et limpide, il est rare qu'il sorte tel des cylindres industriels; le plus ordinairement, dès qu'on le soutire, on observe un phénomène saisissant : le liquide sort jaunâtre, trouble, et reste trouble pendant qu'on le

laisse évaporer, tandis qu'il se dépose des anneaux rougeâtres sur les parois du vase évaporatoire. Nous avons attribué ce phénomène à la présence du chlorure ferrique dans l'oxychlorure; le trouble proviendrait de l'insolubilisation de ce chlorure, par suite de l'évaporation brusque qui accompagne toujours le soutirage. Si on enferme le liquide soutiré dans des vases scellés, il s'éclaircit en devenant limpide, mais reste jaune et dépose un enduit foncé sur le fond des vases.

Nous avons vérifié que le résidu d'évaporatiou contenait bien du chlorure ferrique (à côté de corps indéterminés et de chlorure de Julin C^6Cl^6); on peut le dissoudre dans l'eau, l'alcool, l'éther et constater qu'il contient chlore et fer au maximum.

Le chlorure ferrique peut se former dans plusieurs circonstances. Tout d'abord, le fer bien décapé, placé dans du phosgène pur, reste indéfiniment brillant. Si l'oxychlorure contient du chlore, il y a attaque du métal, mais le chlore disparaît beaucoup plus lentement qu'avec l'étain ou l'arsenic. Ainsi, après 8 jours, un phosgène à 0.8 0/0 de chlore libre mis en présence de pointes de fer bien nettes, contenait encore 0.3 0/0 de ce métalloïde et s'était chargé de 0.1 0/0 de chlorure ferrique. Dans une expérience avec du phosgène à 6 0/0 de chlore, nous avons obtenu jusqu'à 0.5 0/0 de chlorure ferrique après une huitaine ; il semble donc que si le chlore et le phosgène n'attaquent pas isolément le fer, leur réunion rend cette attaque possible.

Des expériences de ce genre ont été répétées à différentes reprises. Le chlorure ferrique formé ne se dissout que partiellement dans le phosgène, le reste étant adhérent aux fils ou aux lames d'où on peut l'extraire par l'éther ; il n'y a que des traces de chlorure ferreux. Voici un exemple pris au hasard avec des oxychlorures à 0.6 et 0.3 0/0 de chlore; 25 cc. de ces liquides (soit environ 35 gr.) ont été mis au contact de 2 lames minces d'acier doux de 13c,95 de surface totale et d'une lame épaisse de 7c,2. On a obtenu les résultats suivants :

		Perte de poids.				
Cl 0/0.	Temps	Lames minces.	Lames épaisses.	$FeCl^3$ dissous.	$FeCl^3$ sur les lames.	$FeCl^3$.
		gr	gr	gr	gr	gr
0.6	6 jours	0,0205	0,0170	0,037	0,063	0,002
0.6	11 jours	0,0297	0,0170	0,011	0,076	»
0.3	21 jours	0,0114	0,0160	0,028	0,048	»

La quantité de chlorure ferrique dissous est de l'ordre de 0,1 0/0. Si on évalue l'épaisssur de fer corrodé, on trouve un chiffre des

plus faibles et il est évident que les corrosions de récipients suivis de rupture ne peuvent pas être attribués à une attaque uniforme, mais à des infiltrations suivant des chemins dus à l'imperfection de la soudure autogène utilisée pour la fabrication des dits recipients.

Le chlorure ferrique se retrouve aussi dans des phosgènes sûrement exempts de chlore au moment de l'embouteillage. C'est qu'en effet, la rouille ainsi que le sous-carbonate de fer, ainsi que nous nous en sommes assurés, se dissolvent lentement dans l'oxychlorure en le colorant en jaune ; après des semaines, on arrive jusqu'au millième de chlorure ferrique dissous. Comme les récipients sont toujours plus ou moins rouillés à l'intérieur, la présence du chlore ferrique est assez constante pour justifier les réserves faites plus haut à propos du dosage du chlore libre.

IV. — Dosage de l'oxychlorure de carbone dans le chlorure de titane ; par MM. DELÉPINE et J. LAFORE.

La préparation du chlorure de titane, aussi bien par l'action du tétrachlorure de carbone sur le rutile que par celle du chlore sur le rutile mélangé de charbon, donne de fortes proportions d'oxychlorure de carbone dont une partie reste dissoute dans le chlorure et lui communique des propriétés désagréables; on s'était inquiété de la présence du phosgène dans le chlorure de titane qui, comme on le sait, peut servir à former des nuages artificiels et on nous demanda d'examiner s'il y en avait réellement beaucoup.

La distillation ne permet pas une séparation quantitative; d'autre part, il serait difficile d'entraîner l'oxychlorure pour le doser sous forme de carbanilide, comme l'ont indiqué MM. Kling et Schmutz (1).

Nous avons réalisé des dosages exacts en déterminant la quantité d'anhydride carbonique fourni par la décomposition du chlorure impur par l'eau. La décomposition est si brutale et, d'autre part, l'écoulement progressif par un tube à brome a tant de chances d'être arrêté avant sa fin, par suite de la formation de tampons d'oxyde ou d'oxychlorure de titane à l'extrémité du tube, que nous avons dû imaginer un dispositif approprié.

On prend un flacon solide de 500 cc. muni d'un bouchon à trois trous : dans deux des trous passent deux tubes à robinets, dont l'un atteint presque le fond, tandis que l'autre affleure à la partie

(1) A. Kling et R. Schmutz, *C. R.*, 1919, t. 168, p. 773 et 891.

supérieure du flacon ; dans le troisième trou passe une tige de verre à l'extrémité de laquelle est soudée une poche de verre de 12 à 15 cc. de capacité portant un orifice vers le haut. Cette poche sert à mettre le chlorure de titane (5 ou 10 cc. pesés) et elle est disposée de telle sorte que par une inclinaison convenable on puisse répandre peu à peu son contenu dans 125 cc. d'acide chlorhydrique au cinquième placé au fond du flacon.

Cet appareil peut être relié par le tube plongeant à un laveur à baryte et par l'autre successivement à deux barboteurs à eau, puis à deux flacons laveurs contenant de la soude barytée limpide, composée de 25 cc. de soude double normale et de 50 cc. de baryte cinquième normale.

On voit tout de suite comment on fait un dosage. On place respectivement dans la poche et le flacon, le chlorure de titane et la solution acide; on ajuste solidement le bouchon, les robinets étant fermés; on incline peu à peu la poche pour faire couler le chlorure, ce qui demande 1/2 heure pour 10 cc. Quand tout est versé, on attend que les fumées disparaissent, ce qui demande 15 nouvelles minutes. On relie alors le flacon aux appareils d'absorption ; on ouvre doucement le robinet du tube allant aux barboteurs ; il y a généralement un petit excès de pression qui fait dégager un peu de gaz ; on fait ensuite traverser tout le système par un courant d'air décarbonaté arrivant par le tube plongeant, sous une pression suffisante. On chauffe alors le flacon par immersion dans un bain d'eau qu'on porte peu à peu à l'ébullition. Le courant d'air, la chaleur aidant, entraîne tout l'acide carbonique qui est capté par la soude barytée du premier laveur alcalin ; le second ne se trouble ordinairement pas. Il faut faire passer 3 ou 4 litres d'air en 2 heures.

Le carbonate de baryum recueilli avec les précautions convenables est titré acidimétriquement par retour, après dissolution dans 50 cc. d'acide chlorhydrique N/10. Si P est le poids de chlorure de titane et n le nombre de cc. d'acide N/10 consommé, on aura $COCl^2$ 0/0 $= 0{,}99\, n : 2P$.

Les résultats sont remarquablement constants comme on peut le voir ci-dessous.

	Chlorure A.			Chlorure B.	
Poids	9gr,25	17gr,50	17gr,50	17gr,395	9gr,95
Acide N/10 consommé	6cc,3	11cc,5	11cc,7	25cc,6	14cc,6
$COCl^2$ 0/0	0,337	0,325	0,331	0,728	0,723

Si on rectifie de semblables produits, on enrichit naturellement

la tête et appauvrit le résidu; mais les doses d'oxychlorure sont beaucoup plus faibles que ne le laisseraient supposer les propriétés organoleptiques du chlorure impur. La méthode est éventuellement applicable au chlorure d'étain, au chlorure de silicium, etc.

V. — Dosage de l'acide chlorhydrique dans l'oxychlorure de carbone, par MM. DELÉPINE, M. MONNOT, H. DUVAL et J. LAFORE.

Lors de la synthèse de l'oxychlorure, si l'oxyde de carbone n'est pas rigoureusement sec ou s'il contient de l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique prend naissance. On peut se demander dans quelle mesure il subsiste dans l'oxychlorure liquéfié.

S'il y avait des doses notables d'acide chlorhydrique, on pourrait les déterminer approximativement sur le mélange gazéifié par la méthode indiquée autrefois par Berthelot (1), laquelle consiste à absorber l'acide chlorhydrique par de très petites quantités d'eau qui s'y combinent rapidement, tandis qu'elles n'agissent que plus lentement sur l'oxychlorure ou, plus exactement ne lui font pas subir de variation de volume, puisque l'hydrolyse donne précisément naissance à un volume d'anhydride carbonique égal à celui de l'oxychlorure :

$$COCl^2 + H^2O = CO^2 + 2ClH$$

Mais ce procédé ne saurait convenir pour de très petites quantités d'acide libre. S'il n'y avait que de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure, on pourrait à la rigueur, par un dosage de chlore du mélange hydrolysé, déduire les proportions respectives des deux substances; un calcul simple montre que le remplacement de l'oxychlorure par de l'acide chlorhydrique détermine, sur le poids de chlorure d'argent recueilli calculé pour l'oxychlorure supposé pur, une augmentation égale à 1.03 fois le poids de l'acide chlorhydrique lui-même. Autrement dit, une prise de $0^{gr},345$ de $COCl^2$ donnerait 1 gr. de AgCl; si on en récoltait $1^{gr},001$ c'est qu'il y aurait 0,00097 de HCl, soit 0.28 0/0. Une telle méthode demanderait une trop grande précision dans son application pour conduire à des résultats valables. Elle serait d'ailleurs purement fictive, car les oxychlorures industriels français laissent toujours en dehors du chlorure ferrique qui apporte une première perturbation des pro-

(1) Marcellin Berthelot, *Bull. Soc. chim.*, 1870 (2), t. 13, p. 15.

duits huileux en quantités non négligeables et des produits solides, comme le chlorure de Julin C^6Cl^6.

Il fallait donc trouver une méthode de détermination directe de l'acide chlorhydrique, en présence de l'oxychlorure. De premiers essais exécutés en faisant passer le gaz sur du sulfate de sodium, du sulfate de cuivre, des carbonates, phosphates et borates alcalins anhydres donnèrent des résultats nuls ou manifestement faux. Les oxydes ne peuvent pas servir non plus, bien que, théoriquement, il y en ait qui fixent l'acide chlorhydrique à froid sans décomposer l'oxychlorure, mais si les deux gaz agissent simultanément, une petite quantité d'acide chlorhydrique peut se multiplier apparemment. En effet, l'acide agissant sur l'oxyde produit de l'eau (I) ; l'eau décompose l'oxychlorure en régénérant une quantité d'acide égale à la dose primitive (II) ; de sorte que l'on a la réaction globale III :

(I) $$HgO + 2ClH = Cl^2Hg + H^2O$$

(II) $$H^2O + COCl^2 = 2ClH + CO^2$$

(III) $$COCl^2 + HgO = Cl^2Hg + CO^2$$

Les mêmes raisons paraissent valables pour les réactions vis-à-vis des sels à acides instables ou peu avides d'eau (carbonates, borates) et conduisent à cette conclusion qu'il faut enlever l'acide chlorhydrique par une combinaison incapable de donner de l'eau. Nous avons pensé que le cyanure de mercure remplirait la condition et, effectivement, il en a été ainsi. Le gaz chlorhydrique, même très dilué, agit assez rapidement et à froid sur le cyanure de mercure, en mettant en liberté la dose correspondante d'acide cyanhydrique qu'on peut ensuite doser suivant l'élégante méthode de M. Denigès.

L'oxychlorure de carbone, au contraire, est sans action comme l'ont déjà indiqué MM. Berthelot et Gaudechon (1).

Bien que simple dans son principe, cette méthode demande beaucoup de soin dans son application. S'il y a de l'eau susceptible de réagir sur l'oxychlorure, elle donne le quadruple de son poids d'acide chlorhydrique (73 pour 18 d'eau) ; de sorte qu'un essai fait sur 1 gr. vicié par la présence d'un mmgr. d'eau pourrait faire trouver 0.4 0/0 d'acide chlorhydrique. Après de nombreuses

(1) D. Berthelot et H. Gaudechon, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1990.

expériences, auxquelles nous nous sommes appliqués successivement, nous avons arrêté la méthode suivante :

On prend un flacon de 500 à 1000 cc. dont le bouchon rodé à l'émeri porte deux tubulures munies de robinets, l'une allant au fond du flacon, l'autre prenant son origine sur le bouchon ; on le sèche minutieusement et on y renferme 5 gr. de cyanure de mercure pur finement broyé. On y introduit une ampoule d'oxychlorure liquide (ou de gaz chlorhydrique pour les expériences de vérification). On fait le vide complet dans le flacon au moyen d'une trompe à mercure ; on brise l'ampoule et on attend 12 à 14 heures. Après ce temps on dispose entre la pompe et l'appareil un flacon absorbeur renfermant environ 50 cc. de soude 2 N pure, ajusté du côté de la tubulure non plongeante. L'autre tubulure est adaptée à un tube à ponce sulfurique précédé d'un flacon laveur à acide sulfurique. On laisse rentrer lentement de l'air sec dans le flacon à réaction pour rétablir l'équilibre avec l'atmosphère ; on ouvre ensuite du côté du laveur à soude et on aspire lentement avec la trompo pendant 8 à 9 h. ; l'acide cyanhydrique et l'oxychlorure sont retenus par la soude. Le débit est réglé à 25 bulles par minutes dans le flacon à acide sulfurique par lequel entre l'air sec qui doit balayer l'appareil.

L'opération terminée, on ajoute à la soude 5 cc. d'ammoniaque et 1 cc. de solution d'iodure à 10 0/0 ; on titre l'acide cyanhydrique par le nitrate d'argent N/20. Le nombre de cc. de cette liqueur utilisés multiplié par $0^{gr},00365$ donne l'acide chlorhydrique correspondant.

Nous avons trouvé, par exemple, un échantillon d'oxychlorure, pris à la jauge, qui était exempt d'acide ; or, si après avoir brisé l'ampoule d'oxychlorure, on comble le vide du flacon qui n'est alors que partiel, en laissant rentrer de l'air ordinaire au lieu d'air sec, on trouve un mmgr. d'acide chlorhydrique correspondant à l'effet que la vapeur d'eau avait exercé avant l'extraction.

Nous avons aussi fait des expériences témoins sans oxychlorure, en brisant dans le flacon à cyanure des tubes scellés remplis de gaz chlorhydrique sec, de capacité connue. Nous avons ainsi trouvé $0^{gr},0102$ et $0^{gr},0215$ de HCl au lieu de 0,0109 et 0,0198 que nous avions mis en œuvre.

Dans un échantillon d'oxychlorure, trois expériences successives ont fourni 0,156 ; 0,151 ; 0,165 0/0 d'HCl. Ayant fait passer de l'acide chlorhydrique dans cet échantillon, de nouveaux dosages ont donné 0,274 ; 0,274 et 0,205 0/0. Nous avons alors fait une autre expérience en enfermant à la fois dans le flacon à réaction

des ampoules d'oxychlorure liquide à 0,157 0/0 d'HCl et des ampoules de gaz chlorhydrique. Voici les résultats :

	$COCl^2$.			HCl total	Trouvé.
	gr				gr
Exp. 1.	0,709	soit 0,0011 HCl	+ 0,0129 HCl gaz	= 0,0140	0,0146
Exp. 2.	1,103	0,0017	+ 0,0183	= 0,0200	0,0221

Étant donnée la difficulté d'affirmer que le poids de gaz chlorhydrique enfermé dans les ampoules est rigoureusement déterminé, on voit que les résultats sont satisfaisants et que la méthode imaginée est parfaitement applicable au dosage de l'acide chlorhydrique gazeux dans le phosgène.

(Ecole supérieure de Pharmacie de Paris.)

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Action de l'anhydride sulfurique et de l'oléum sur l'alcool méthylique. Préparation du sulfate diméthylique; J. GUYOT et L. J. SIMON (*C. R.*, t. **169**, p. 795; 11.1919). — On peut atteindre un rend^t en $SO^4(CH^3)^2 > 90$ 0/0, en traitant CH^3OH par de l'oléum à 60 0/0. Pour des oléums moins riches le rend^t s'abaisse rapidement. La réaction donne un complexe méthylsulfurique qui se transf. en $SO^4H(CH^3)$ et SO^4H^2, puis en $SO^4(CH^3)^2$. En outre, l'oléum absorbe $(CH^3)^2O$, avec form. de $SO^4(CH^3)^2$, avec une très grande facilité. R. FABRE.

Sur la réduction catalytique des éthers acétiques halogénés; P. SABATIER et A. MAILHE (*C. R.*, t. **169**, p. 758; 11.1919). — On sait que l'hydrogénation directe en prés. de Ni à $T > 270°$, permet la réduction des dér. chlorés aromatiques, l'halogène étant éliminé en hydracide. Le procédé de réd. directe par hydrogénation sur Ni en système gazeux peut s'appliquer à dos mol. dont le groupe fonctionnel est stable vis-à-vis de l'hydrogénation. C'est le cas des éthers acétiques halogénés. La réd. du monochloracétate d'éthyle, $CH^2ClCOOC^2H^5$, à 300°, fournit HCl et $CH^3COOC^2H^5$, en même temps que de petites quantités d'aldéhyde et de C^2H^4 provenant de l'action exercée sur l'acétate d'éthyle lui-même. Les dér. di et trichlorés donnent de même $CH^3CO^2C^2H^5$, mélangé d'un

peu de produits mono et dichlorés. $CH^2BrCOOC^2H^5$ fournit HBr, éther acétique, et un peu d'aldéhyde. R. FABRE.

Détermination du lieu de la liaison double et sa transposition dans quelques composés non saturés; A. C. NOORDUYN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **38**, p. 317-344; 12.1919). — La décomposition par l'eau de l'ozonide de l'ac. ricinoléïque fournit la semialdéhyde de l'ac. azélaïque, qui, à l'air, se transforme rapidement en ac. azélaïque; cette décomposition confirme la formule $CH^3.(CH^2)^5.CHOH.CH^2.CH{=}CH.(CH^2)^7.CO^2H$ de l'ac. ricinoléique. L'ozonide de l'ac. undécylénique, décomposé par l'eau, donne la *semi-aldéhyde de l'ac. sébacique*, F. 126°, *semicarbazone* F. 168°; ce qui confirme la constitution $CH^2{=}CH.(CH^2)^8.CO^2H$ de l'ac. undécylénique. Par l'ozonisation de l'huile de ricin et le dédoublement de l'ozonide obtenu, on obtient un éther-sel-aldéhyde formé d'une mol. de glycérine et de 3 mol. de la semi-aldéhyde de l'ac. azélaïque; cet aldéhyde s'oxyde rapidement à l'air en produisant un éther-sel acide, le *triazélaïnate de glycérine*, masse vitreuse, qui s'obtient aussi par le dédoublement au moyen de l'eau de l'ozonide de trioléine (provenant de l'huile d'olive de Gênes). La préparation des hydrocarbures non saturés par distillation sèche des sels de Ba d'acides gras non saturés avec l'éthylate de Na ne fournit pas des hydrocarbures non saturés purs, mais des mélanges d'isomères produits par le déplacement de la liaison double dans l'acide non saturé; ce fait a été vérifié par l'étude des ozonides de l'octylène obtenu au moyen du nonylénate de Ba, du décylène obtenu au moyen de l'undécylénate de Ba, et de l'heptadécylène obtenu au moyen de l'élaïdinate de Ba. En décomposant par SO^4H^2 le résidu de la distillation sèche des sels de Ba, on obtient, à côté de CO^2, un mélange d'acides gras inférieurs, ce qui démontre que, par le chauffage avec C^2H^5ONa, les acides non saturés subissent à la fois une isomérisation et un dédoublement. Le β-octylène de Kahlbaum, préparé par chauffage de l'alcool octylique secondaire avec du chlorure de zinc est également un mélange d'isomères; la décomposition de son ozonide par l'eau fournit un mélange de plusieurs acides, acétique, propionique, butyrique et des acides en C^5 et en C^6. Par la fusion de l'ac. oléique avec KOH, il se forme non seulement des ac. acétique et palmitique, ainsi qu'on l'admet généralement, mais des acides gras inférieurs, formique, acétique, propionique, butyrique et valérianique, de l'ac. oxalique, et des acides gras supérieurs moins riches en C que l'ac. palmitique; sous l'influence de KOH fondu il se pro-

duit donc dans l'ac. oléique une transposition intramoléculaire, par laquelle la liaison double se déplace dans la molécule, tandis qu'ensuite les scissions précédentes ont lieu. La fusion de l'ac. élaïdique avec KOH donne, de même que la fusion de l'ac. oléique, les ac. formique, acétique, propionique et butyrique.

P. CARRÉ.

Sur la stabilisation de l'acroléine; **Ch. MOUREU** et **Ch. DUFRAISSE** (*C. R.*, t. **169**, p. 621; 10.1919). — L'acroléine est très instable et, abandonnée à elle-même, elle subit spontanément 2 sortes de transf.: transf. en résine sol. (disacryle), ou en rés. insol. (altération visqueuse). Quand on rectifie avec soin un échantillon d'acroléine sèche, on obtient un liquide parfaitement limpide, se troublant peu à peu par form. de disacryle, accélérée par la prés. d'impuretés, de la chaleur et de la lumière. La résine sol. visqueuse, ne se produit qu'avec les acroléines impures par la prés. de bases libres ou de sels métalliques. La chaleur semble accélérer la vitesse de la transf. Pour stabiliser l'acroléine, on devra lui ajouter un corps doué de propr. stabilisantes contre la form. du disacryle, et on éliminera les impuretés susceptibles de déterminer l'altération visqueuse.

R. FABRE.

Sur la stabilisation de l'acroléine. (II) **Procédé empirique de stabilisation**; **Ch. MOUREU** et **Ad. LEPAPE** (*C. R.*, t. **169**, p. 705; 10.1919). — L'acroléine brute neutralisée se conserve mieux que l'acroléine brute acide ou que l'acroléine pure. De nombreux prod. secondaires sont dissous dans le produit brut; certains ont une action empêchante sur la transf. en disacryle, et d'autres provoquent la prod. rapide de résine sol. La proport. efficace d'impuretés stabilisantes s'obtient en soumettant à une condensation part. du mélange global des vap. issues de la réaction; une partie d'H^2O et des prod. secondaires à Eb. élevée sont séparés, et l'on entraîne par la vap. d'eau restante, et avec la vap. d'acroléine, la dose appropriée (3 0/0 environ) de subst. stabilisantes. Les impuretés nocives sont éliminées par agitation du prod. brut avec 10 0/0 CO^3NaH sec. La stabilité obtenue ne persiste qu'à l'abri de l'air, de la chaleur et de la lumière. On conservera l'acroléine stabilisée en récipients métalliques clos, à $T < 30°$.

R. FABRE.

Sur la stabilisation de l'acroléine (III). **Préparation de l'acroléine**; **Ch. MOUREU** et **A. LEPAPE** (*C. R.*, t. **169**, p. 885;

11.1919). — Les meilleurs proc. de prép. de l'acroléine, employés jusqu'ici, présentent de graves inconvénients : opération délicate à conduire, mousse abondante, rend^t < 40 0/0, altération rapide. Le déshydratant préconisé par les auteurs est un mélange de 5 p. SO^4KH et 1 p. SO^4K^2. Ce catalyseur fonctionne dès 195°, et le produit obtenu contient peu d'impuretés nocives. On améliore le rend^t, et on évite la mousse en chauffant une pâte formée de 4 p. de catalyseur et 1 p. glycérine, que l'on renouvelle à mesure de la réaction. Il distille un mélange de vapeur d'eau et d'acroléine que l'on sép. par réfrigération convenable. On élimine les impuretés nocives de l'acroléine par agitation immédiate avec 10 0/0 CO^3NaH pulv. sec. On dessèche sur $CaCl^2$ et l'on rectifie. Rend^t = 66 0/0 environ.

R. FABRE.

Sur les hydrates d'œnanthol; A. C. NOORDUYN (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. 38, p. 345-350; 12.1919). — L'œnanthol forme avec l'eau : un *monohydrate*, crist. F. 11°,4, eutectique eau-hydrate d'œnanthol F. 0°,058, eutectique œnanthol-hydrate d'œnanthol F. < — 40°; et un *dihydrate* F. 50 à 70°. L'hydrate à 1/2 mol. H^2O décrit par Bussy (*Ann. Chem.*, t. 60, p. 247; 1846), n'a pu être reproduit.

P. CARRÉ.

Synthèse des cétimines par voie catalytiqne; G. MIGNONAC (*C. R.*, t. 169, p. 237; 8.1919). — Dans un tube on place une traînée d'oxyde de Th; sur la masse chauffée entre 300° et 400°, on entraine, par un c^t rapide de gaz NH^3, la cétone à transf. suivant l'équation :

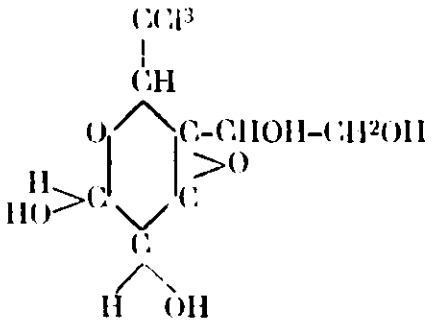
$$RCOR' + NH^3 = \begin{matrix} R\text{-}C\text{-}R' \\ \| \\ NH \end{matrix} + H^2O$$

On condense les prod. formés dans un récipient bien refroidi par de la glace, car la vitesse d'hydratation de l'imine croit rapidement avec T. On extrait à l'éther; le résidu éthéré, qui contient la cétone non attaquée et l'imine est repris par ce même solv., et traité par HCl sec. On recueille le chlorhydrate ppté, on ne peut isoler, par ce proc., les cétimines de cétones purement aliphatiques. L'auteur a préparé ainsi : la méthylphénylcétimiue, l'éthylphénylcétimine, la oyclohexylcétimine et la diphénylcétimine.

R. FABRE.

Action des agents de réduotion sur les chloraloses; M. HANRIOT et A. KLING (*Ann. de Chim.* (9), t. 11, p. 129-150; 9 et

10.1919). — Les travaux antérieurs de M. Hanriot (voir *Bull.* (4), t. 11, p. 83-207) ont établi pour les 2 isomères α et β la formule :



L'étude actuelle porte sur les propr. et le caractère fonctionnel du group^t chloré fixe : $\left(CCl^3\text{-}C\begin{matrix}\diagup H\\ -O-\\ \diagdown\end{matrix}\right)$ commun à tous les chloraloses. Si l'on dissout 1 p. de divers chloraloses (chloraloses, galacto- et arabino-chloraloses) dans 4 p. de sol. ammoniacale à sat. dans CH^3OH, et qu'on chauffe 6 h. à 150° en tube scellé, les parois du tube se recouvrent de NH^4Cl, et l'on obtient des *déchloro-chloraloses* d'après l'équation :

$$C^7H^{11}O^6\text{-}CCl^3 \rightarrow C^7H^{11}O^6\text{-}CHCl^2$$

Une fraction du chloralose sert de réducteur à l'autre, et on provoque ainsi dans tous les cas la substitution d'1 H à 1 Cl. Les déchlorochloraloses manifestent une moindre aptitude à l'éthérification que les chloraloses corresp. Par oxydation par NO^3H (D = 1,20), alors que les chloraloses ont leur chaîne hydroxycarbonée latérale détruite, les dér. déchlorés fournissent, eu général, des ac. à même nombre de C, en même temps que la mol. est hydrolysée partiellement, mettant en liberté du sucre générateur qui s'oxyde à son tour en ac. non chlorés. L'hydrolyse par HCl 1/4 ou 1/2 des monodéchlorogluco- et galacto-chloralose s'effectue de la façon suivante :

$$C^8H^{12}Cl^2O^6 \rightarrow C^6H^{12}O^6 + CHCl^2\text{-}COH$$

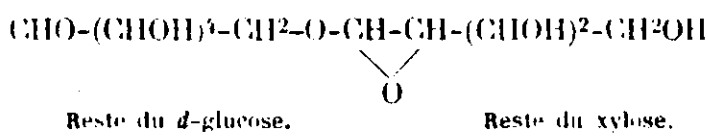
$AlHg^x$ agissant sur les chloraloses en sol. hydroalcoolique 1/3, en sol. neutre ou ac., leur enlève 1 mol. Cl et les transforme aussi en monodéchlorochloraloses. Le couple Zn-Cu, $Zn + SO^4H^2$, ou l'électrolyse acide agissent de même. Lorsque les chloraloses, en sol. aq., sont traitées par $NaHg^x$, on peut remplacer 2Cl par molécule par 2H. On obtient ainsi les *bidéchloroglucoparachloraloses*. L'oxydation nitrique de ces comp. montre une fragilité plus

grande des isomères α. Les tentatives de déchloration totale des chloraloses par les réducteurs énergiques n'ont pas permis d'isoler des produits nettement définis, et les réactifs employés (KCN. $AgOH.CH^3CO^2K$, etc.) aboutissent à la destruction du noyau de ces corps. R. FABRE.

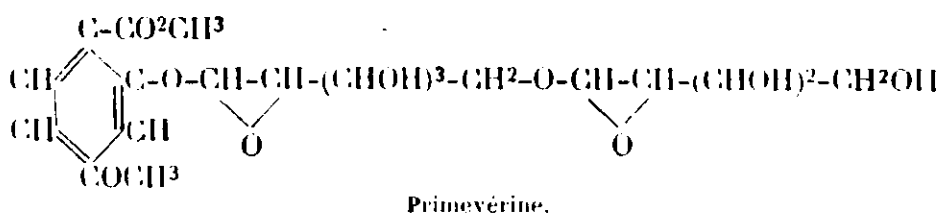
Caractères et composition du primevérose; **A. GORIS** et **Ch VISCHINAC** (*C. R.*, t. **169**, p. 871; 11.1919). — La primevérine et la primulavérine, glucosides de la Primula officinalis, donnent, par hydrolyse, le même biose, le primevérose, crist. anh., F. 209-210°. Il possède la multirotation, et α_D se fixe à — 3°,43. Sa formule est $C^{11}H^{20}O^{10}$; il donne la réaction des pentoses, et est hydrolysé par SO^4H^2 à 2 0/0, en glucose et xylose.

R. FABRE.

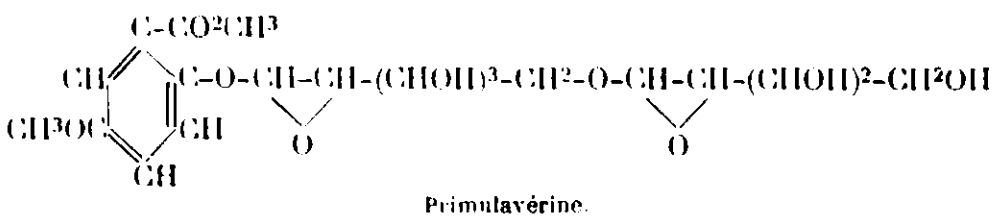
Constitution du primevérose, de la primevérine et de la primulavérine; **A. GORIS** et **Ch. VISCHNIAC** (*C. R.*, t. **169**, p. 975; 11.1919). — Dans le primevérose la fonct. aldéhydique libre est celle du glucose, et sa formule est :



Dans tous les bioses réducteurs connus, d'ailleurs, l'aldéhyde libre appartient au reste glucose. Etant donnés les prod. de dédoubl' de la primevérine et de la primulavérine (voir *Bull.* (4), t. **13**, p. 4) leurs formules sont respectivement :



Primevérine.



Primulavérine.

R. FABRE.

Sur la miellée du peuplier; **Ch. TANRET** (*C. R.*, t. **169**, p. 873; 11.1919). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 56. R. FABRE.

Sur les poudres B pures; J. DELPECH (*C. R.*, t. **169**, p. 437; 9.1919). — Les poudres B pures sont prép. au moyen de collodions spéciaux filtrés comme ceux destinés à la filature de la soie artificielle. L'expérience a montré qu'elles ont les mêmes propr. balistiques que les poudres B ord. Elles ont l'aspect et la transparence du celluloïd, ce qui permet d'éliminer les brins suspects et de constituer des lots homogènes et stables. Leur prép. nécessite une quantité plus grande de dissolvant, que l'on récupère d'ailleurs, mais leur pureté et leur stabilité qui en permettent l'emmagasinage, compense aisément leur prix de revient un peu plus élevé. R. FABRE.

Sur les poudres sans flammes; M. DELPECH (*C. R.*, t. **169**, p. 537; 9.1919). — L'antilueur pour les poudres B est la vaseline ou l'huile lourde de pétrole. Avec 3 0/0, pour le tir du 75, T des gaz est abaissée et l'on n'observe plus de flamme. En modifiant convenablement les charges, l'emploi de ces poudres permet de réaliser les vitesses courantes avec des P normales. La vaseline est d'ailleurs un excellent stabilisateur. R. FABRE.

Sur la préparation dn chlorure de cyanogène par la méthode de Held; Ch. MAUGUIN et L. J. SIMON (*C. R.*, t. **169**, p. 383; 8 1919). — La méthode proposée par Held (action de Cl sur NaCN, en sol. aq., en prés. de SO^4Zn) fournit avantageusement CNCl, à condition de rejeter les proport. de SO^4Zn qu'il avait indiquées (1/3 de mol. pour 4 mol. de NaCN), et de choisir celles qu'il avait rejetées, bien qu'elles fussent conformes à sa suggestion théorique (4 mol. de NaCN pour 1 mol. de SO^4Zn). Le mécanisme de la réaction est le suivant :

$$4NaCN + SO^4Zn = Zn(CN)^2.2NaCN + SO^4K^2$$

$$Zn(CN)^2.2NaCN + 4Cl = Zn(CN)^2 + 2ClCN + 2NaCl$$

$$Zn(CN)^2 + 4Cl = ZnCl^2 + 2ClCN$$

Rendement : 80 0/0.

R. FABRE.

Sur le chlorure de cyanogène; Ch. MAUGUIN et L. J. SIMON (*C. R.*, t. **169**, p. 474; 9.1919). — On signale en général 3 chlorures de cyanogène, un aisément liquéfiable, l'autre solide polymère du premier, et un chlorure gazeux. La répétition des divers modes de prép. permet de conclure qu'il n'en existe que 2 : l'un volatil; Eb. = + 12°,5, et l'autre solide, F. 145°. R. FABRE.

L'acide chlorobenzène-disulfonique-1.2.4 et sa transformation en composé symétrique; S. C. J. OLIVIER (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **38**, p. 351-355; 12.1919). — *L'ac. chlorobenzène-disulfonique-1.2.4*, préparé au moyen de l'ac. disulfanilique-1.2.4, a été tranformé en *chlorure d'acide* $C^6H^3Cl_1(SO^2Cl)^2_{2.5}$, aig. F. 90°,5; *sel de K* $C^6H^3Cl(SO^3K)^2 + H^2O$, et *sel de baryum* crist. avec $4\,H^2O$. Cet ac. chlorobenzène-disulfonique-1.2.4, chauffé avec l'ac. sulfurique renfermant quelques 0/0 de SO^3, est transformé en ac. chlorobenzène-disulfonique-1.3.5; *chlorure d'acide* corresp. F. 105-106°. P. CARRÉ.

Note sur la structure de l'acide chlorobenzène-disulfonique préparé d'après le brevet de Meiater, Lucius et Bruning; S. C. J. OLIVIER (*D. ch. G.*, t. **38**, p. 856-357; 12.1919). — Meister, Lucius et Brüning (*D. R. P.*, n° 260563 (F. 34.515) Kl. 12) préparent, en chauffant l'ac. *p*-chlorobenzène-sulfonique avec SO^4H^2 à 100 0/0, à 160-180°, un acide chlorobenzène-disulfonique dont ils n'indiquent pas la constitution. L'auteur montre que l'acide ainsi obtenu est l'ac. chlorobenzène-disulfonique-1.2.4. Il a été montré dans le mémoire précédent que lorsqu'on chauffe vers 300° l'ac. chlorobenzène-disulfonique-1.2.4 avec SO^4H^2 légèrement chargé de SO^3, cet acide est transformé en ac. chlorobenzène-disulfonique-1.3.5; cette transformation doit donc résulter de l'action de la chaleur plutôt que de l'action de l'ac. sulfurique. P. CARRÉ.

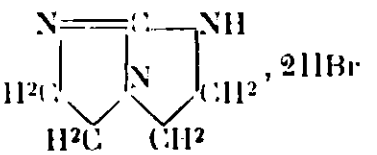
Sur les dérivés nitrés de la diphénylamine; C. F. VAN DUIN et B. C. RŒTERS VAN LENNEP (*R. Tr. Ch. P. B.*, t. **38**, p. 358-368; 12.1919). — La nitratiou de la picrylaniline par NO^3H de D croissantes permet d'introduire successivement dans la mol. de la picrylaniline, 1, 2 et 3 groupes NO^2. La nitration par NO^3H de D = 1,40 (1 semaine à T ordinaire) fournit un mélange de tétranitro-2.4.6.4' et 2.4.6.2'-diphénylamines. La nitration par NO^3H de D = 1,49 (24 heures à T < 25°) donne la pentanitro-2.4.6.2'.4'-diphénylamine, F. 196-197°; la nitration par le même acide à la T de 70° donne l'hexanitro-2.4.6.2'.4'.6'-diphénylamine F. 261°; on obtient également ce dér. hexanitré lorsqu'on laisse 15 jours en contact, à T ordinaire la tétranitrodiphénylamine (10 gr.) avec NO^3H. (40 cc.) + SO^4H^2 conc. (100 cc.). La *pentanitro-2.4.6.3'.4'-diphénylamine*, F. 232°, a été préparée en chauffant 8 h. à 140° le chlorure de picryle avec la dinitro-3.4-aniline; à 160° le dér. pentanitré se décompose et à 120° le R' est très faible. Le chlorure de picryle n'a pu être condensé avec la dinitro-4.6-amino-8-diméthyl-

aniline en solution dans le toluène, à 140°. La réaction de l'aniline sur la trinitro-3.4.6-diméthylaniline fournit l'*anilido 3-dinitro-4.6-diméthylaniline* $C^6H^2[N(CH^3)^2]_1(NH.C^6H^5)_3(NO^2)^2_{4.6}$, crist. bruns à reflet bleu F. 143°; la nitration de cette dernière par le mélange sulfonitrique (1 vol. NO^3H de D=1,49 et 2 vol. SO^4H^2) donne une *pentanitrométhylnitraminodiphénylamine* $C^6H^2[N(CH^3)(NO^2)]_1(NO^2)^2_{4.6}.NH.C^6H^3(NO^2)^2_{2.4}$, crist. (ac. acétique) F. 224-225°, identique au produit obtenu par nitration de l'anilido-3-trinitro-2.4.6-phénylméthylnitramine. P. CARRÉ.

Sur l'éthylène-guanidine et la diéthylène-guanidine; **P. PIERRON** (*Ann. de Chim.* (9), t. 11, p. 361-368; 5 et 6.1919). — La cyanuration de l'éthylène-diamine donne l'*éthylène-guanidine* ou imidotétrahydroglyoxaline. Placé dans la sol. commerciale d'éthylène-diamine, en proport. équimol., CNBr disparait en 12 heures à T ord., et par évap. au B.-M., on isole des crist. prism. $\begin{matrix}CH^2\text{-}NH\\ |\\ CH^2\text{-}NH\end{matrix}\!\!>C=NH.HBr$, sol. H^2O, hygroscopiques, F. 125-126°, donnant par double déc. un sulfate, un nitrate et un chlorhydrate crist., et par l'ac. picrique, un picrate. Si l'on veut isoler la base libre, on obtient un résidu huileux qui, par dist. sous P réd., donne la réaction :

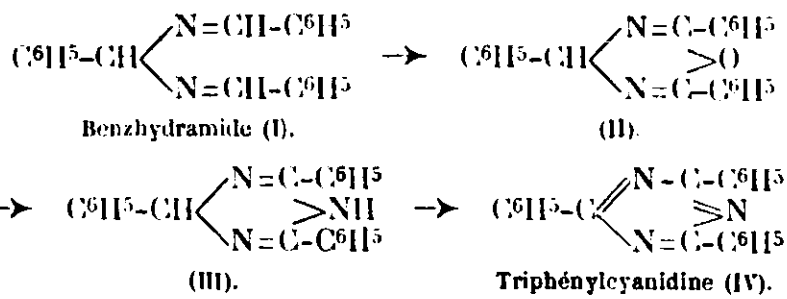
$$\begin{matrix}CH^2\text{-}NH\\ |\\ CH^2\text{-}NH\end{matrix}\!\!>C=NH + H^2O = \begin{matrix}CH^2\text{-}NH\\ |\\ CH^2\text{-}NH\end{matrix}\!\!>CO + NH^3$$

Sous l'action de NO^2, on obtient l'hydantoïne. La base attire CO^2 de l'air et le carbonate obtenu est très déliquescent. Du dér. harytique : $C^6H^5N^3Ba$, obtenu par action d'un excès de $Ba(OH)^2$ sur la base, dérivent les sels de Pb et d'Ag. Si l'éthylènediamine est en excès sur CNBr, il se forme, à côté du prod. préc., le bromhydrate d'une base plus fac. cristallisable :



On évap., au B.-M., CNBr mélangé à un excès d'éthylènediamine; il y a dégag^t d'NH^3. On porte, après deux jours, à 130°, et la masse pâteuse, neutralisée par HBr, est épuisée par C^2H^5OH b^t qui dissout le bromhydrate de *diéthylèneguanidine*. Rend^t 60 0/0. L'auteur en a prép. le picrate et le nitrate. La base n'a pu être isolée. R. FABRE.

Sur l'oxydation des hydramides; J. BOUGAULT et P. ROBIN (*C. R.*, t. **169**, p. 978; 11.1919). — Par action oxydante de ($I + CO^3Na^2$), les hydramides étudiées : benzhydramide, anishydramide et la piperhydramide sont converties en cyanidines corresp., avec des rend^ts de 30 à 40 0/0. Par une première oxydation on a form. du comp. (II), qui réagit sur NH^3, provenant de la dissociation part. de l'hydramide; le comp. (III) obtenu conduit par oxydation à la cyaphénine (IV) :



Par hydratation par HCl en sol. acétique, la triphénylcyanidine se dédouble :

$$(C^6H^5CN)^3 = C^6H^5CO^2H + NH^3 + C^6H^5\text{-}C(NH)NH^2$$

L'obtention de benzamidine s'accorde bien avec la constitution de la cyaphénine. La triméthoxyphénylcyanidine ($CH^3O.C^6H^4.CN)^3$, et la triméthylènedioxyphénylcyanidine ($CH^2O^2.C^6H^3.CN)^3$, obtenues respectivement par oxydation de l'anishydramide et de la piperhydramide ont donné, par hydrolyse, des résultats de même ordre. R. FABRE.

Sur des composés d'addition des acides halogénés à l'acide diphénylarsinique; V. GRIGNARD et G. RIVAT (*C. R.*, t. **169**, p. 126; 7.1919). — Au cours de l'évaporation des sol. aq. d'acide diphénylarsinique, en présence de HCl ou HBr, il se produit 2 comp. d'add. différents suivant la conc. de l'ac. halogéné. Quand on dissout, à chaud, l'ac. diphénylarsinique dans un excès d'HCl 1/3, on obtient par refroidissement des crist. incol., monocliniques, F. 111° à 111°,5, sol. solv. org., décomp. par la chaleur ou H^2O chaude en ses composants, de formule : $[(C^6H^5)^2AsO.OH]^2$ HCl. La même opération, en sol. HCl non dil., fournit des prismes monocliniques, F. 134°, se dédoublant comme le précédent, de formule : $(C^6H^5)^2AsO.OH.HCl$. Les bromhydrates de l'ac. diphénylarsinique s'obtiennent dans des conditions analogues $[(C^6H^5)^2AsO.OH]^2HBr$, F. 119°,5-120° et $(C^6H^5)^2AsO.OH.HBr$. F. 126-126°,5. La stabilité de ces comp. diminue quand le poids atomique de l'halogène augmente. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1919

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. C. POULENC, FREUNDLER, MEUNIER, DELÉPINE, *rapporteur*,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

En 1919, notre budget a atteint 78.175 fr. 61, au lieu de 52.568 fr. 12 en 1918. Cette variation prête à quelques considérations qui vont être brièvement exposées.

Recettes. — Les recettes ordinaires se décomposent en quatre tranches principales :

1° Droit d'entrée des cotisations 22.818 fr. en avance de 5.561 fr. sur 1918 ;

2° Compte dit du *Bulletin*, 22.077 fr. 35, en avance de 8.026 fr. 20 sur 1918, grâce surtout à une plus-value des ventes d'années et de numéros divers qui, à elle seule, atteint 5.727 fr. 90;

3° Intérêts divers et revenus, 12.403 fr. 41, un peu augmentés sur 1918;

4° Revenus des dons et legs à affectation spéciale, 7.853 fr.

Il est intéressant de constater l'augmentation du nombre des cotisations acquittées, lequel est passé de 595 en 1918 à 804 en 1919. Nous espérons que cette progression va encore s'accentuer; le nombre des membres nouveaux est cependant toujours très faible soit 21 en 1919.

Il faut moins compter certainement sur les ventes d'années écoulées. Elles ont été exceptionnelles cette année, sans doute parce que beaucoup de particuliers et de bibliothèques ont voulu remettre à jour leurs collections, ce qu'ils n'avaient pu faire pendant les hostilités.

Les receltes extraordinaires atteignent 13.023 fr. 85, grâce à des concours que nous sommes heureux de signaler à la reconnaissance de la Société. Nous avons reçu de M. de Rey Pailhade

une somme de 2.500 fr. ainsi que du Syndicat des produits chimiques sa subvention annuelle. Pour la première fois vous voyez figurer les coupons d'un semestre des rentes belges que nous devons à la générosité si grande et si affectueuse de M. Solvay; l'année prochaine, grâce au don magnifique de notre bienfaiteur, ce sera environ dix mille francs que nous aurons à ajouter aux ressources de la Société.

Dépenses. — Si nos recettes se sont accrues, nos dépenses les ont suivies de près, puisque notre excédent de recettes sur les dépenses au cours de l'année n'atteint que 519 fr. 81.

Malheureusement, l'interprétation logique de ce résultat est encore tout autre. Si nous n'avions pas eu un bénéfice sur le remploi de nos titres sortis aux tirages, ni un afflux exceptionnel de rachats de cotisations et de ventes d'années écoulées, ni un remboursement de l'Association internationale des Sociétés chimiques, ni les divers dons déjà signalés, c'est un déficit de plus de *dix-sept mille francs* que nous aurions à déplorer.

Les dépenses se sont augmentées sensiblement pour tout ce qui concerne le retour de la Société à sa vie normale; le compte du *Bulletin* s'est enflé de 18.000 fr. sur l'an dernier et il faudra pour ces deux chapitres compter encore davantage en 1920.

Pour résumer : apparence d'un bilan favorable, en réalité, déficit d'environ dix-sept mille francs (17.000 fr.) s'il n'y avait pas eu les rentrées inespérées signalées plus haut.

Pour 1920 déficit probable encore, malgré l'augmentation des cotisations et des abonnements; car le papier et la main-d'œuvre ont renchéri au point d'approcher la prohibition et nous aurons plus de mémoires originaux et d'extraits qu'en 1919. Nous espérons pourtant que ces exigences ne nous forceront pas à renoncer à notre *Bulletin* et à demander aux étrangers des livres que nos ouvriers sauraient faire aussi bien qu'eux.

Portefeuille. — Il est augmenté de 9.780 fr. de rentes belges.

Comme l'an dernier notre trésorier a placé nos fonds disponibles en bons de la Défense nationale, qui ont rapporté les intérêts fort appréciables de 725 fr.

En vous proposant de ratifier les comptes soumis à votre approbation, nous vous prions de bien vouloir vous joindre à nous pour exprimer à M. Chenal, notre dévoué trésorier, les remerciements les plus chaleureux.

Le Rapporteur :

DELÉPINE.

COMPTES DE L'EXERCICE 1919

Recettes ordinaires.

			fr.	c.
Cotisations de 1919 et droits d'entrée :				
21 droits d'entrée à 10 francs	210	»		
576 cotisations à 25 francs.....	14 400	»		
228 cotisations à 36 francs.....	8 208	»		
			22 818	»
Rentes sur l'État et intérêts des obligations	11 453	82		
Arrérages rentes, legs Adrian.....	2 000	»		
Arrérages rentes, fondation Ch. Friedel..	5 853	»		
Intérêts sur bons Défense nationale	725	»		
Intérêts sur compte courant.....	224	59		
			20 256	41
Compte du *Bulletin :*				
Annonces.....	1 160	»		
Abonnements	12 101	40		
Vente de tables	1 107	60		
— d'années et nos divers.....	7 708	35		
			22 077	35
			65 151	76

Recettes extraordinaires.

Coupons novembre des Rentes belges			5 120	50
Don de M. de Rey Pailhade.....			2 500	»
Rachat de cotisations, MM. Dubreuil	400	»		
— — Le Goff	400	»		
— — Nicloux	400	»		
— — Pluvinage	400	»		
— — Richard	400	»		
— — Vavon.....	400	»		
			2 400	»
Subvention du Syndicat des Produits chimiques.....			100	»
Remboursement Association internationale des Sociétés chimiques.....			367	65
Bénéfices sur remploi des titres sortis aux tirages....			2 535	70
Total des recettes.....			78 175	61

Dépenses ordinaires.

			fr.	c.
Indemnité au Secrétaire général			500	»
Appointements du Rédacteur en chef			4 000	»
— de l'Agent			1 500	»
— du Bibliothécaire			700	»
Loyer			2 102	40
Service de la salle			250	»
Contributions et assurances			186	90
Location de la salle des Conférences :				
Réunion de la Pentecôte	140	»		
Conférence Urbain	70	»		
			210	»
Gratifications diverses			520	»
Excédent de dépenses du Banquet			200	»
Frais de recouvrement, de correspondance, etc.			1 054	91
Impressions diverses, circulaires, enveloppes, etc.			486	05
Abonnements aux journaux et facture Georg			853	25
Frais divers : dactylographie, projections, etc.			147	»
Gravure sur les médailles, etc.			65	95
Droits de garde de titres			182	»
Remboursement des jetons de présence			325	»
Réserve pour le prix triennal Schützenberger	166	70		
Réserve pour le prix biennal Nicolas Leblanc	250	»		
Réserve pour le prix Adrian	2 000	»		
— la fondation Charles Friedel (arrérages à distribuer)	5 268	»		
— la fondation Charles Friedel (arrérages à remployer)	585	»		
— provenant de rachat de cotisations	2 400	»		
Annuité pour tables décennales	300	»		
			10 969	70
Compte du *Bulletin* :				
Impression du *Bulletin*, factures Dupont.	35 264	82		
Frais d'expédition des Bulletins et extraits, convocations aux séances :				
Factures Dupont	1 442 26			
— Masson	1 758 56			
	3 200	92		
A reporter			21 258	16

			fr. c.
Report.....			24 258 16
Factures papeteries de Sorel-Moussel. ..		7 963 60	
Honoraires des rédacteurs.....		3 543 30	
Tables annuelles, M. Pierraerts.....	1 625 »		
Table décennale, M. March.	1 800 »		
		3 425 »	
			53 397 64
Total des dépenses.....			77 655 80
Excédent des recettes sur les dépenses en 1919.			519 81
			78 175 61

Dépenses extraordinaires (à déduire des réserves au 31 décembre 1918).

Prix Adrian distribué en 1919..... 8 000

Portefeuille de la Société.

La Société possède :

368 Obligations du chemin de fer du P.-L.-M.
82 — — d'Orléans.
141 — — de l'Est.

Rente française 3 0/0: 1 700 francs.
— 3 0/0 (legs Adrian): 2 000 francs.
— 5 0/0: 550 francs.
— 4 0/0 fondation Charles Friedel: 5 853 francs.
— 3 0/0 : 9 780 francs.

et en nue propriété :

1 200 francs de rente 3 0/0 (legs Rigout).

La Société possède en outre : 2 actions de l'Hôtel des Sociétés savantes.

Ces titres sont déposés au Comptoir national d'Escompte de Paris.

Réserves.

		fr	c.
Pour tables décennales :			
20 obligations Chemins de fer P.-L.-M. (non comprises dans le portefeuille)			
Solde en espèces		15 761	50
Pour le prix triennal Schützenberger		1 000	»
— biennal Nicolas Leblanc		1 500	»
— Adrian		1 500	»
Pour la fondation Charles Friedel, à distribuer	14 064 55		
Pour la fondation Ch. Friedel, à remployer	1 170 »		
		15 234	55
Annuités tables décennales		1 800	»
Rachat de cotisations		3 600	»
		40 396	05
Espèces en caisse au 31 Décembre 1919		13 563	51
		53 959	56

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1920

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	35 000	»
Rentes sur l'État et intérêts sur obligations	20 000	»
Arrérages legs Adrian	2 000	»
Arrérages fondation Charles Friedel	5 800	»
Abonnements Masson	20 000	»
Annonces	1 500	»
TOTAL des recettes	84 300	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	500	»
Appointements du Rédacteur en chef	7 000	»
— de l'Agent	2 500	»
— du Bibliothécaire	1000	»
Loyer	2 100	»
Service de la salle	360	»
Contributions et assurances	300	»
Gratifications diverses	520	»
Frais de recouvrement, de correspondance, etc.	1 500	»
Droits de garde	250	»
Remboursement de jetons de présence	400	»
Réserve pour le prix triennal Schülzenberger	166	70
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
Versement arrérages prix Adrian	2 000	»
Réserve pour fondation Charles Friedel	5 268	»
Réserve pour augmentation du capital de la fondation Charles Friedel	585	»
Compte *Bulletin*	24 699	70
Laissant disponible pour l'impression du *Bulletin* ou de ses tables	60 000	»

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 FÉVRIER 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

1° Assemblée générale.

MM. HALLER, DELÉPINE, MARIE et FLORENTIN sont désignés pour faire partie de la Commission chargée d'étudier la revision des statuts.

2° Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Georges COLOMBET, pharmacien des dispensaires de la Ville de Paris, 1, rue Rennequin, Paris 17e.

M. Ladislas KOPACZEWSKI, docteur en médecine, 33, rue Saint-Lambert, Paris 15e.

M. BLONDEAU, licencié ès sciences, 34, rue Théophile-Gautier, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. Lucien BERGMANN, ingénieur-chimiste diplômé, docteur ès-sciences, 5, rue Maréchal-Foch, à Strasbourg.

M. René ROMANN, maître de conférences à la Faculté des sciences, 8, rue Stœber, à Strasbourg.

M. Yves VOLMAR, docteur ès sciences, chargé de cours à l'École supérieure de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, à Strasbourg.

Est proposé pour être membre résidant :

M. CATTELAIN, préparateur à l'École supérieure de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, à Paris, présenté par MM. VILLIERS et BOUGAULT.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. André Duteil, pharmacien de 1re classe, préparateur de Chimie organique à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, présenté par MM. Hugounenq et Morel.

M. Joanny Vial, pharmacien de 1re classe, préparateur de Chimie organique à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon, présenté par MM. Hugounenq et Morel.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

The progress of scientific chemistry, de sir William A. Tilden.

L'oxydation d'une anode de plombagine pendant l'électrolyse, de A. Machado.

Produits hydrauliques, céramique, verrerie, de A. Salvetat (Béranger, éditeur).

Recherches sur les sels de cuivre des acides amino-sulfoniques, thèse pour le doctorat en pharmacie, de M. Demars.

Sur les thiosulfocarbamates et les xanthates de cobalt et de nickel, thèse pour le doctorat en pharmacie, de M. Compin.

Un pli cacheté (n° 277) a été déposé à la date du 27 février 1920, par MM. Bougault et Perrier.

M. le Président fait part à la Société de la mort de nos collègues Guillaume Belugou, de Montpellier et N. Franchimont, ancien professeur à l'Université de Leyde, bien connu par ses travaux sur les hydrates de carbone et sur les nitramines.

MM. E. Fleurent et Lucien Lévi ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 146, déposé le 11 avril 1913, ce pli est ouvert en séance. Il contient un mémoire *Sur la présence du cuivre dans l'organisme*, dans lequel les auteurs signalent la présence du cuivre dans les cendres de divers végétaux et en indiquent la proportion. Ce mémoire sera publié au *Bulletin*, ainsi qu'une note complémentaire envoyée par les auteurs sur le même sujet.

M. le Président donne lecture d'une lettre de M. Jolibois dans laquelle ce dernier regrette que MM. Marqueyrol et Carré, dans un mémoire récemment paru au *Bulletin* aient cru devoir faire état de documents et de travaux transmis par lui au Service auquel il était attaché pendant la guerre et non publiés.

M. Carré, présent à la séance, déclare qu'il n'était pas d'avis de faire état des travaux non publiés de M. Jolibois et reconnaît,

par conséquent, que la protestation de ce dernier est tout à fait justifiée.

Sur la stabilisation de l'acroléine.

MM. Moureu, Dufraisse, Robin et Pougnet indiquent la voie qu'ils ont suivie pour parvenir à découvrir un procédé rationnel de stabilisation de l'acroléine.

Les auteurs ont analysé le mélange d'impuretés contenues dans l'acroléine brute, stable, préparée par MM. Moureu et Lepape (Bulletin de la Société Chimique, séance du 13 février 1920). Ce mélange très complexe a été soumis à une longue série de distillations fractionnées, suivant une méthode dont la description paraîtra au *Bulletin*. Chaque fraction obtenue était essayée au point de vue de son action stabilisante pour l'acroléine : les fractions qui manifestaient le pouvoir de retarder la formation du disacryle étaient soumises à une étude minutieuse. C'est ainsi que les auteurs ont réussi à mettre en évidence à la fois la présence du phénol ordinaire et son action stabilisante, et qu'ils ont découvert la particularité curieuse, appartenant à la fonction phénolique libre, de retarder l'apparition du disacryle au sein de l'acroléine.

L'action des composés phénoliques sur l'acroléine a fait l'objet d'une étude approfondie, d'où il résulte que certains phénols jouissent d'un pouvoir stabilisant très élevé sans exercer d'action nocive. Par exemple, un échantillon d'acroléine pure, traité par 1/1.000 d'hydroquinone et examiné après 6 mois de contact, ne manifestait aucune sorte d'altération, et l'on a pu retrouver intégralement dans leur état primitif l'acroléine et l'hydroquinone mises en présence l'une de l'autre 6 mois auparavant.

Examen d'un caoutchouc factice.

L'examen d'un caoutchouc factice consiste en général à déterminer la proportion des diverses substances qui entrent dans sa composition (gomme régénérée, huiles cuites, gélatine, gelées végétales, matières minérales, couleurs, etc.). Rarement, il est demandé d'établir l'origine exacte du produit. M. Nicolardot montre comment, dans un cas particulier pour lequel ce dernier point était considéré comme le plus important à connaître avec la composition du caoutchouc factice, son origine a été déterminée d'une manière indiscutable. Il a suffi de généraliser le procédé servant à caractériser la présence de la gélose dans les confitures. L'existence de diatomées très spéciales a été constatée dans la

gelée végétale qui formait l'un des constituants de ce caoutchouc factice et a permis d'en établir l'origine d'une manière sûre.

Sur les cétimines. Nouvelle méthode de préparation des cétimines.

M. G. Mignonac indique que, si l'on dirige sur un catalyseur de déshydratation, maintenu à une température convenable, un mélange de gaz ammoniac et de cétone, on peut obtenir les cétimines :

$$R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R' + NH^3 = R\text{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}\text{-}R' + H^2O$$

L'auteur utilise comme catalyseur l'oxyde de thorium.

L'*acétophénone* soumise à l'action du gaz ammoniac à 380-390° en présence de ThO^2 donne la méthylphénylcétimine qui a été séparée à l'état de chlorhydrate :

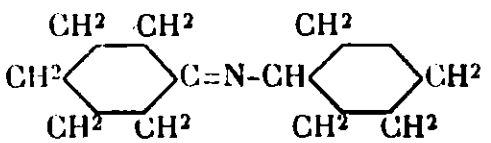
$$CH^3\text{-}\underset{\underset{NH,NCl}{\|}}{C}\text{-}C^6H^5 \qquad R^t = 15 \text{ à } 20\ 0/0$$

La *propiophénone*, traitée dans les mêmes conditions que l'acétophénone, a conduit à l'éthylphénylcétimine, dont le chlorhydrate :

$$CH^3CH^2\underset{\underset{NH,HCl}{\|}}{C}\text{–}C^6H^5$$

Fond à 145° (avec déc.) $\qquad H^t = 20$ à $25\ 0/0$

La *cyclohexanone* soumise au même traitement que les cétones précédentes, mais à température plus basse (300-330°), n'a donné qu'une quantité extrêmement faible de cyclohexylcétimine. On obtient surtout les produits qui résultent de sa condensation. L'auteur a établi qu'il y avait formation de N-cyclohexylcyclohexylcétimine :



Eb. = 134-135° sous 17 mm. Le chlorhydrate de cette base se décompose quantitativement sous l'action de l'eau en cyclohexanone et chlorhydrate de cyclohexylamiue.

Dans la catalyse de la cyclohexanone on observe, en outre, la

formation d'un produit plus condensé Eb. = 183-184° sous 3 mm. dont la constitution n'a pas encore été établie.

La *benzophénone*, entraînée par un courant rapide de gaz NH^3 sur de l'oxyde de thorium chauffé à 380-400°, est presque quantitativement transformée en diphénylcétimine $(C^6H^5)^2C{=}NH$. Le R' est de 90 0/0. On observe, en même temps, la formation d'une petite quantité de benzonitrile.

SÉANCE DU VENDREDI 12 MARS 1920.

Présidence de M. ANDRÉ, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est lu, mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. CATTELAIN, préparateur à l'École supérieure de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. André DUTEIL, pharmacien de 1re classe, préparateur de Chimie organique à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon.

M. Joanny VIAL, pharmacien de 1re classe, préparateur de Chimie organique à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Joseph FROSSARD, administrateur-délégué de la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, 4, rue Marbeuf, Paris, présenté par MM. FOURNEAU et VALEUR.

M. de KAP-HERR, directeur général de la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, 10, avenue de Villiers, Paris, présenté par MM. FOURNEAU et VALEUR.

M. BOURCART, ingénieur à la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, usine de Villers-Saint-Paul près Creil (Oise), présenté par MM. FOURNEAU et VALEUR.

M. LAURENT, ingénieur à la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, usine d'Oissel (Seine-Inférieure). présenté par MM. FOURNEAU et VALEUR.

Sont proposés pour être membres non résidants :

NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP STIKSTOFBINDINGSINDUSTRIE « NEDERLAND », à Dordrecht, Hollande, présenté par MM. FOURNEAU et MARQUIS.

M. Charles PHILIPS, ingénieur-chimiste, 61, avenue de Rosny, au Perreux (Seine), présenté par MM. COPAUX et MARQUIS.

Sur les xanthates de cobalt et de nickel.

MM. DELÉPINE et COMPIN ont observé que l'éthylxanthate de cobalt possède, en solution, une belle couleur verte, si semblable à celle des thiosulfocarbamates que les auteurs ont pensé qu'elle traduisait une similitude de constitution; autrement dit, que le corps n'avait pas pour formule $(C^2H^5O.CS)^2Co$ comme l'avait dit Hlasiwetz, mais $(C^2H^5O.CS^2)^3Co$, semblable à celle des thiosulfocarbamates verts dérivés du cobalt trivalent (Rosenheim et Davidson avaient déjà relevé l'erreur de Hlasiwetz).

Les auteurs ont vérifié pour divers xanthates (méthyl, propyl, amyl, benzyl, etc.) que la couleur verte était corrélative de la présence de cobalt trivalent. Mais en même temps, comme pour les thiosulfocarbamates, il se fait du sel cobalteux brun, en quantité d'autant plus forte que le poids moléculaire est plus élevé.

Les couleurs vertes des solutions des thiosulfocarbamates et xanthates cobaltiques ont été étudiées comparativement dans le spectre visible et l'ultra-violet; il y a des ressemblances considérables qui montrent que l'influence du groupement commun des deux espèces de sels $[-CS.S]^3Co$, domine les singularités du reste de la molécule.

Action de l'iode sur l'acide arsénieux et ses dérivés phénylés.

M. Paul FLEURY expose les principaux résultats qu'il a obtenus dans l'étude de l'action de l'iode sur l'acide arsénieux et ses dérivés phénylés : oxyde de monophénylarsine, oxyde de diphénylarsine et triphénylarsine.

Il montre que l'iode, en présence de l'eau, agit d'une façon identique sur ces quatre corps en les transformant en dérivés de l'arsenic pentavalent — et en donnant lieu à une réaction d'équilibre. Toutefois l'oxydabilité par l'iode augmente à mesure que croit le nombre des substitutions phénylés.

Il signale et étudie l'action des iodures qui déplacent l'équilibre dans le sens inverse (réduction de l'arsenic pentavalent). A doses

suffisantes, ils peuvent même inverser presque totalement le sens de la réaction. L'alcool agit d'une façon tout à fait comparable.

SÉANCE DU VENDREDI 26 MARS 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est lu, mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Joseph FROSSARD, administrateur-délégué de la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, 4, rue Marbeuf, à Paris.

M. de KAP-HERR, directeur général de la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, 10, avenue de Villiers, à Paris.

M. BOURCART, ingénieur à la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, usine de Villers-Saint-Paul, près Creil (Oise).

M. LAURENT, ingénieur à la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, usine d'Oissel (Seine-Inférieure).

Sont nommés membres non résidants :

NAAMLOZE VENNOOTSCHAP STIKSTOFBINDINGSINDUSTRIE « NEDERLAND », à Dordrecht (Hollande).

M. Charles PHILIPS, ingénieur-chimiste, 61, avenue de Rosny, au Perreux (Seine).

Est proposé pour être membre résidant :

M. Léon Joseph OLMER, professeur à l'Institut catholique, 10, rue Madame, à Paris, présenté par MM. CARRÉ et MARQUIS.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Charles BEDEL, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 3, Grande-Rue, à Montrouge (Seine), présenté par MM. LEBEAU et DAMIENS.

M. Camille TOURNEUX, docteur ès sciences, Faculté des sciences de Montpellier, présenté par MM. GODCHOT et GAY.

M. PUYAL, professeur de chimie générale à l'Université de Madrid, 3 *bis*, rue Mizon, à Paris, présenté par MM. MADINAVEITIA et FOURNEAU.

L'ASSOCIATION DES ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE DE CHIMIE DE LYON, présentée par MM. FOURNEAU et MARQUIS.

Mme MARTINET, préparateur à la Faculté des sciences de Besançon, présentée par MM. GUYOT et HALLER.

M. le Dr FONTÈS, chef de laboratoire à la Faculté de médecine de Montpellier, présenté par MM. DERRIEN et GODCHOT.

M. le Dr PORTES, chef des travaux de chimie à la Faculté de médecine de Montpellier, présenté par MM. DERRIEN et GODCHOT.

Sur la demande des auteurs, les plis cachetés suivants sont ouverts en séance :

Pli n° 188, déposé le 27 septembre 1916 par MM. MARQUEYROL et LORIETTE. Ce pli contient un mémoire : *Étude de la fabrication de l'acide picrique.*

Pli n° 189, déposé le 27 septembre 1916 par MM. MARQUEYROL, KOEHLER et JOVINET; il contient une note sur la *Nitration du métanitrotoluène.*

Pli n° 191, déposé le 1er décembre 1916 par MM. MARQUEYROL et LORIETTE; il contient une note sur la *Trinitration de l'orthoxylène.*

Pli n° 222, déposé le 25 décembre 1918 par M. MARQUEYROL; il contient une note sur le *Dosage direct du fulminate de mercure dans les compositions pour amorçages* et une note sur l'*Analyse des poudres et explosifs. Différenciation de la trinitroglycérine et du dinitroglycol.*

Étude de l'attaque des récipients de laboratoire en verre, par la méthode capillaire.

M. DUBRISAY expose à la Société les résultats de recherches qu'il a effectuées relativement à l'étude de l'altération des flacons de verre employés dans les laboratoires par des mesures de tension superficielle.

Ces recherches ont conduit à des conclusions tout à fait analogues à celles qui avaient été obtenues avec d'autres méthodes pour l'altération des verres ordinaires. Elles ont permis également de vérifier que la résistance à l'action de l'eau bouillante de réci-

pients fabriqués en France depuis la guerre, était de même ordre que la résistance des verres allemands.

Sur les iodhydrines du camphène-glycol.

M Tiffeneau a étudié avec Mlle Lévy les deux iodhydrines isomères que donne le camphène avec l'acide hypoiodeux : $>$C-OH-CH^{2}I et $>$CI-CH^{2}OH. Seule la première iodhydrine, remarquablement stable vis-à-vis de la potasse alcoolique et du nitrate d'argent, a pu être isolée à l'état de pureté. Eb. = 112-115° sous 20 mm. ; 240° sous 760 mm. ; d_{20} = 1.486 α_D = + 78°,20.

Cette iodhydrine est réductible par ébullition prolongée de sa solution alcoolique avec la poudre de zinc ; elle est réduite plus rapidement par les dérivés organomagnésiens avec production de camphène, ce qui montre que cette iodhydrine appartient bien au type camphène.

L'autre iodhydrine $>$C-I-CH^{2}OH, qui se forme en quantité moindre est décomposée par le nitrate d'argent avec élimination de HI et formation d'un produit oxygéné bouillant vers 205-215° qui ne donne pas de semicarbazone ; ce n'est donc pas l'aldéhyde camphénylanique normalement attendue. C'est sans doute l'oxyde d'éthylène correspondant ou peut-être un produit de transposition.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 7 FÉVRIER 1920.

Présidence de M. Sabatier, *président.*

Le bureau pour l'année 1920 est ainsi constitué : Président : M. Sabatier ; vice-président : MM. Aloy et Giran ; secrétaire : M. Gaudion ; trésorier : M. Baillaud.

MM. Sabatier et Mailhe ont appliqué aux acides lorméniques chlorés-α, leur procédé d'enlèvement catalytique d'hydracide par action du chlorure de baryum anhydre au-dessus de 400°. On passe ainsi régulièrement de l'acide α-chloropropionique à l'acide

acrylique, de l'acide α-chloroisobutyrique à l'acide métbylpropénoïque, de l'acide α-chlorobutyrique à un acide qui parait un mélange des deux stéréoisomères crotoniques.

M. Mailhe montre que la décomposition catalytique des bases de Schiff, effectuée sur du nickel divisé, chauffé à 430-450°, a lieu avec rupture de la molécule, suivant deux manières bien nettes.

Une première réaction fournit la décomposition de la base à la place de la double liaison, et les résidus se complètent à l'aide d'hydrogène :

$$C^6H^5CH{=}NR' + 2H^2 = C^6H^5CH^3 + R'NH^2$$

L'hydrogène provient du dédoublement partiel du toluène en benzine, charbon et hydrogène.

Une seconde réaction conduit au nitrile C^6H^5CN, dans lequel l'azote a été emprunté au résidu R'N qui l'a apporté :

$$C^6H^5CH{=}NR' = C^6H^5CN + R'H$$

Cette réaction est due vraisemblablement à la formation préalable d'une amine secondaire :

$$C^6H^5CH{=}NR' + H^2 = C^6H^5CH^2NHR'$$

qui se dédouble ensuite au contact du nickel, en nitrile, hydrogène et carbure :

$$C^6H^5CH^2NHR' = C^6H^5CN + 2H^2 + R'H$$

Dans le cas où R' est aliphatique, on constate, à côté de la formation du benzonitrile C^6H^5CN, la production du nitrile correspondant à l'amine $R'NH^2$.

L'auteur a étudié ce dédoublement sur un certain nombre de bases iminées.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 JANVIER 1920.

Il est procédé au compte rendu de la situation financière et au renouvellement du bureau pour 1920. Sont élus :

Président : M. R. Locquin ; vice-présidents : P. Sisley et L. Meunier ; secrétaire : J. Œuvre ; trésorier : L. Roman.

Sur la proposition de M. Seyewetz, il est décidé, à l'unanimité, qu'à l'avenir les réunions de la section n'auront pas pour seul objet les communications personnelles que les différents chercheurs peuvent avoir à faire. Autant que possible, à chaque réunion (qui en principe aura lieu le 3e vendredi de chaque mois) un des membres de la section exposera « l'état actuel d'une question » qu'il aura choisie et annoncée d'avance.

La première causerie de ce genre qui aura lieu le vendredi 20 février sera faite par M. Victor Grignard *Sur la préparation du phosgène au moyen du tétrachlorure de carbone avec ou sans oleum et l'utilisation des résidus de cette fabrication.*

SÉANCE DU 20 FÉVRIER 1920.

Présidence de M. R. Locquin, *président.*

Sur la préparation du phosgène par l'oleum et par l'acide sulfurique ordinaire et sur l'utilisation des résidus.

M. V. Grignard expose sommairement les travaux qui furent réalisés dans son Laboratoire de chimie de guerre sur la fabrication du phosgène avec ou sans oleum, et sur l'utilisation, pour des œuvres de guerre, des résidus de cette fabrication. Ces recherches ont été effectuées avec la collaboration dévouée de MM. Bardet, J. Gérard, D. Simon et Ed. Urbain.

I. La forme d'utilisation la meilleure de l'anhydride sulfurique pour la fabrication de $COCl^2$ est l'oleum à 45 0/0, c'est-à-dire l'acide pyrosulfurique qui réagit d'après l'équation :

$$SO^4H^2 + SO^3 + CCl^4 = COCl^2 + 2SO^3HCl$$

Tandis que l'anhydride SO^3 dissous dans $S^2O^5Cl^2$ réagit d'après l'équation de Schutzenberger :

$$2SO^3 + CCl^4 = COCl^2 + S^2O^5Cl^2$$

II. Mais en présence de certains catalyseurs dont le meilleur paraît être la terre d'infusoires (2 0/0), on peut réaliser à température modérée les deux réactions suivantes .

$$SO^4H^2 + CCl^4 = COCl^2 + HCl + SO^3HCl$$

$$2SO^3HCl + CCl^4 = COCl^2 + 2HCl + S^2O^5Cl^2$$

auxquelles correspond la réaction globale :

$$2SO^4H^2 + 3CCl^4 = 3COCl^2 + 4HCl + S^2O^5Cl^2$$

Voir pour I et II : *C. R.*, 1919, t. 169, p. 17.

III. Les résidus de la fabrication du $COCl^2$ avec l'oleum à 60 0/0 sont constitués essentiellement : 1° par du SO^2Cl^2 (environ 15 0/0 provenant d'une réaction secondaire) ; 2° par un mélange difficilement séparable de SO^3HCl et $S^2O^5Cl^2$ duquel deux fractionnements permettent d'isoler environ 25 0/0 de $S^2O^5Cl^2$ contenant à peu près 1/4 de SO^3HCl. et environ 45 0/0 de SO^3HCl retenant à peu près 1/5 de $S^2O^5Cl^2$; 3° par environ 5 0/0 de SO^4H^2.

SO^3HCl a pu être utilisé d'abord à la fabrication d'un lacrymogène, le chlorosulfate d'éthyle, par fixation d'éthylène. La réaction est connue, elle se réalise facilement à condition d'opérer sur de l'éthylène purifié et de refroidir au-dessous de 20° pour éviter la formation du chlorure et de l'anhydride éthioniques.

IV. Le chlorosulfate de méthyle peut être préparé par éthérification partielle du SO^2Cl^2. En introduisant, à froid et en agitant, 1 mol. CH^3OH dans 2 mol. de SO^2Cl^2, on obtient avec de bons rendements un mélange contenant 70 à 80 0/0 de $ClSO^3CH^3$ et 20 à 10 0/0 de $SO^4(CH^3)^2$. Le second produit augmente sensiblement la toxicité du premier qui est lui-même très fortement lacrymogène.

En étudiant la préparation de ce corps l'auteur a découvert une intéressante réaction. L'oxyde de méthyle (et aussi l'oxyde d'éthyle) réagit directement à froid sur le chlorure de pyrosulfuryle en donnant 2 mol. de chlorosulfate de méthyle :

$$\begin{matrix} SO^2\langle^{Cl} \\ SO^2\langle_{Cl} \end{matrix} O + O\langle^{CH^3}_{CH^3} = 2ClSO^2OCH^3$$

De plus si l'on continue l'introduction de $O(CH^3)^2$ il se fixe encore et le liquide se prend bientôt en une masse cristalline. La réaction probable est la suivante :

$$ClSO^2OCH^3 + O(CH^3)^2 = ClSO(OCH^3)^3$$

qui donne le chlorure triméthylorthosulfurique, corps de type encore inconnu, très peu stable d'ailleurs, très hygroscopique et se dédoublant facilement par faible élévation de température principalement en $O(CH^3)^2$ et $ClSO^4CH^3$, mais aussi en CH^3Cl et $SO^4(CH^3)^2$. L'étude de ces réactions est poursuivie.

Les chlorosulfates d'éthyle et de méthyle furent fabriqués industriellement, mais furent abandonnés avant l'emploi parce que l'ennemi les avait délaissés lui-même pour des produits plus agressifs.

V. Un autre débouché fut trouvé pour les résidus de la fabrication du phosgène qui avaient d'ailleurs cessé de s'accumuler depuis l'installation en grand du phosgène catalytique. On songea à récupérer le chlore en utilisant la réaction :

$$4SO^3HCl + Sn = SnCl^4 + 2SO^4H^2 + 2SO^2$$

indiquée, en 1882, par Heumann et Köchlin. Cette réaction marche très bien avec la chlorhydrine pure et est même extrêmement violente vers 50 à 60°. Mais quand il y a du $S^2O^5Cl^2$, il se produit une complication inattendue : il se forme un produit solide qui empâte toute la masse. Ce corps parait répondre à la formule $SnCl^4,2SO^3$ et résulter de la réaction :

$$2S^2O^5Cl^2 + Sn = SnCl^4 + 2SO^3 + 2SO^2$$

Or, sous l'action de HCl, ce complexe est dédoublé en $SnCl^4$ et chlorhydrine qui réagit comme plus haut. En sorte que le procédé a pu être rendu industriel en faisant passer dans la chaudière contenant le mélange de SO^3HCl et $S^2O^5Cl^2$ un courant convenable de HCl sec. L'étain doit être placé dans une crépine car le $SnCl^4$ se sépare et isolerait le métal placé au fond de la chaudière. La crépine permet en outre, par variation de niveau, de régler l'intensité de la réaction.

On peut noter que dans ces conditions $S^2O^5Cl^2$ réagit sur Sn plus vite que SO^3HCl car si l'on fait réagir sur le mélange Sn en quantité insuffisante, il reste comme résidu, à côté de SO^4H^2 réel, de la SO^3HCl pure.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 20 MARS 1920

Présidence de M. DERRIEN, *président.*

Présents : MM. GODCHOT, GAY, CANALS, FONTÈS, PORTES, FAUCON, RAYNAUD.

Excusé : M. ASTRUC.

Le procès-verbal de la séance du 18 décembre 1919 est lu et adopté.

M. le Président, au nom des membres de la section de Montpellier, adresse des félicitations pour leur avancement à M. Taboury, professeur à la Faculté des sciences de Poitiers, et à M. Gay, maitre de conférences de Chimie physique à la Faculté des sciences de Montpellier.

La parole est ensuite donnée aux auteurs de communications :

Sur la théorie thermique de la distillation et de la rectification, par M. L. Gay.

La théorie actuelle de la distillation fractionnée, qui suppose simplement qu'à chaque instant la vapeur émise par un liquide est en équilibre avec ce liquide et que, de même, le liquide fourni par la condensation d'une vapeur est en équilibre avec cette vapeur, est insuffisante pour nous permettre d'établir une théorie du fonctionnement des colonnes industrielles de distillation et de rectification.

Dans ces colonnes le liquide initial pénètre dans l'appareil par sa partie médiane et en ressort scindé en deux parties : l'une, la moins volatile, qui s'écoule à l'état liquide par le bas de l'appareil, l'autre, la plus volatile, qui s'échappe à l'état de vapeur par le haut de la colonne.

L'auteur nomme colonne de distillation toute la partie de la colonne qui est située au-dessous du niveau d'arrivée du liquide initial, colonne de rectification celle qui est située au-dessus de ce niveau.

Tout le chauffage est localisé dans le bas de l'appareil, toute la réfrigération dans le haut (à l'aide d'un condenseur à reflux qui fait rétrograder, à l'état liquide, dans la colonne une partie des vapeurs qu'elle émet).

La théorie de M. Gay est basée sur cette considération qu'en régime de marche normal aucune accumulation de matière, ni de chaleur ne peut se produire en aucun point de la colonne.

La différence entre les quantités d'un constituant qui respectivement s'écoule à l'état liquide et s'élève à l'état de vapeur à travers une section droite de la colonne est donc égale à la quantité de ce constituant qui sort de l'appareil (soit par le bas si l'on étudie la colonne de distillation, soit du condenseur à reflux si l'on étudie la colonne de rectification).

De même, en première approximation, la quantité de chaleur entraînée par les vapeurs à travers une section droite de l'appareil est égale à celle envoyée, pour chauffage, dans le bas de l'appareil. Elle est, d'autre part, sensiblement égale à la somme des chaleurs latentes de vaporisation de ces vapeurs.

Dans le cas d'un mélange binaire initial il y aura donc trois relations algébriques entre les masses respectives des deux constituants qui traversent dans les deux sens la section droite considérée. On peut donc en déduire la composition de l'une des phases (liquide ou vapeur) qui traverse cette section quand on connaît la composition de l'autre.

On pourra alors calculer, *a priori*, le nombre de compartiments d'une *colonne parfaite*, telle que le liquide qui s'écoule dans un compartiment soit en équilibre avec la vapeur qui s'élève dans le compartiment supérieur.

L'auteur a appliqué sa théorie à l'étude de la séparation en eau et alcool à 95° d'un alcool à 60°.

Pour une intensité de chauffage de 500.000 calories pour 1000 kg d'alcool initial, le nombre théorique minimum de compartiments est de 7 dans la colonne de distillation, de 25 dans la colonne de rectification.

Quand l'intensité du chauffage croit, le nombre de compartiments ne varie pas (ou à peine d'une unité) pour la colonne de distillation, il diminue pour la colonne de rectification et il est sensiblement donné par la relation :

$$(N - 7)(Q - 400.000) = 170.000$$

Remarquer que l'intensité minima du chauffage compatible avec le fonctionnement de la colonne est égale à 400.000 calories pour 1000 kg d'alcool initial à 60° : alors il faudrait une colonne de rectification infiniment longue.

D'ailleurs si l'on rapporte ce minimum à 1000 kg d'alcool à 95° extraits de l'appareil, la théorie prévoit qu'il est indépendant de la concentration de l'alcool initial pour tout alcool dont le degré est compris entre 16° et 88°. Il est alors égal à 720.000 calories. Il croit rapidement quand le degré diminue au-dessous de 16°.

M. A. Raynaud fait part des résultats qu'il a obtenus *en bromant l'antimoine en milieu éthéré* rigoureusement anhydre. Il se forme, en employant un excès de l'halogène, une combinaison cristallisée de pentabromure d'antimoine avec l'oxyde d'éthyle, de formule :

$$SbBr^5, C^4H^{10}O$$

Ce composé est assez stable à la température ordinaire ; il fond à 87-88° et se décompose alors en donnant du tribromure d'antimoine, du brome et de l'oxyde d'éthyle :

$$SbBr^5,(C^2H^5)^2O = SbBr^3 + Br^2 + (C^2H^5)^2O$$

Le tribromure obtenu par ce procédé est pur et fond à 91°.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

MM. E. Derrien et G. Fortès présentent quelques remarques sur le *Dosage colorimétrique du glycose dans de faibles quantités de sang ou de liquide céphalorachidien.*

M. Derrien, pour ses recherches sur la répartition du glycose entre le sang et le liquide céphalorachidien (*Bulletin* (4), t. **21**, p. 206-207), a utilisé la méthode colorimétrique picro-picramique de Lewis et Benedict (*J. Biol. Chem.*, t. **20**, p. 61, 1915) améliorée en faisant les lectures à la chambre noire en lumière picrique (colorimètre de Duboscq éclairé par une ampoule électrique enfermée dans une boîte percée d'un orifice devant lequel est placé une cuve emplie de solution saturée d'acide picrique).

Cette méthode exacte pour les sangs normaux ou diabétiques peut donner des valeurs de glycose trop fortes lorsqu'il y a rétention de créatinine.

La méthode récente de Folin et Wu (*J. Biol. Chem.*, t. **38**, p. 106-108, 1919) peut être appliquée au sang et au liquide céphalorachidien désalbuminés par l'acide picrique.

En lumière picrique, le témoin bleu et les solutions vertes à lui comparer donnent des teintes très aisément comparable au polarimètre.

Dans la technique de Folin et Wu, il est nécessaire, après la réduction de le solution cuivrique, de verser aussi simultanément que possible la dilution chlorhydrique du réactif phospho-tungsto-molybdique dans le témoin et les diverses prise d'essai à lui comparer.

On peut verser simultanément le réactif dans *n* tubes en utilisant *n* petits récipients à becs, formés de fonds de tubes à essais et collés, convenablement espacés, avec de la cire de Golaz sur une réglette en bois.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 38. — Sur la préparation catalytique par voie sèche de certains éther-oxydes ; par MM. Alph. MAILHE et F. de GODON (1).

(27.11.1917).

Dans deux plis secrets, déposés à la Société chimique aux dates des 25 avril 1916 et 3 mai 1916, nous avons indiqué comment il était possible d'arriver en employant l'alun calciné à la préparation catalytique de l'éther ordinaire, des éthers-oxydes des alcools jusqu'en C^5, et des oxydes mixtes de ces alcools.

Dans le présent mémoire, nous décrirons simplement les éthers-oxydes que l'on peut obtenir avec l'alcool allylique seul ou opposé à un alcool saturé. Nous ferons connaître également les essais que nous avons tentés avec l'alcool benzylique.

Les vapeurs d'alcool allylique, $CH^2=CHCH^2OH$, dirigées sur notre catalyseur l'alun calciné à une température de 185-190°, se changent en grande partie, en oxyde d'allyle, $(CH^2=CHCH^2)^2O$, liquide d'odeur forte et piquante, bouillant à la température de 92-93°. Une partie de l'alcool allylique n'est pas transformé; on s'en débarrasse par lavage à l'eau. Le produit résultant, séché d'abord sur le chlorure de calcium fondu, puis mis au contact du sodium pour enlever les dernières traces d'alcool, et enfin distillé sur ce métal, passe entre 90-94°. Cette technique que nous avons déjà signalée dans les deux notes secrètes précédentes, nous a permis d'obtenir l'éther-oxyde de l'alcool allylique dans un très grand état de pureté et avec un rendement d'au moins 30 0/0.

Nous avons alors opposé l'alcool allylique aux autres alcools forméniques allant du premier au cinquième terme, et nous avons catalysé le mélange des vapeurs des deux alcools. Chose singulière, alors que les alcools forméniques, catalysés seuls, conduisent à un oxyde alcoolique avec un bon rendement, dans le cas actuel, l'éther-oxyde de ces alcools ne s'est formé qu'en quantité relativement faible, et c'est presque toujours l'oxyde mixte qui s'est formé en majeure partie.

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 217, déposé le 27 novembre 1917.

L'alcool méthylique, mélangé en proportions équimoléculaires avec l'alcool allylique, fournit une petite quantité d'oxyde de méthyle, de l'éther-mixte, méthyl-oxy-allyle, $CH^3OCH^2CH=CH^2$, bouillant à 46°, et une certaine dose d'oxyde d'allyle. En augmentant la dose d'alcool méthylique, et la portant à 2 molécules pour une de l'alcool incomplet nous n'avons pas eu de rendement sensiblement meilleur en oxyde mixte.

Un mélange équimoléculaire d'alcool ordinaire à 95°, et d'alcool allylique, a fourni par catalyse à 190°, un peu d'éther ordinaire, 7 à 8 0/0 d'éther mixte, bouillant à 63°, et de l'éther allylique. Les rendements en éther-mixte ont atteint 10 0/0 par catalyse d'un mélange de 2 parties d'alcool ordinaire pour une partie d'alcool allylique.

Les deux alcools propylique et allylique mélangés, ont fourni par catalyse, les trois éther-oxydes : l'oxyde de propyle, bouillant à 90-91°, l'éther mixte, $CH^3CH^2CH^2O-CH^2CH=CH^2$, bouillant à 90-92°, et l'oxyde d'allyle $(CH^2=CH-CH^2)O$, bouillant à 93°-94°. Ces trois éthers sont difficiles à séparer en raison du voisinage de leurs points d'ébullition. Pour savoir s'ils étaient dans le produit rectifié, nous avons traité le mélange par le brome à froid, jusqu'à saturation complète des doubles liaisons. Le produit résultant, lavé à la soude diluée, séché et rectifié, a fourni une petite dose d'oxyde de propyle, puis un liquide qui a distillé nettement à 210-211°, sans décomposition. C'est le dérivé bibromé de l'éther oxyde mixte, $CH^3CH^2CH^2OCH^2CHBr.CH^2Br$, qui est indiqué comme bouillant à 212°. Ensuite le thermomètre est monté rapidement et le liquide restant est passé en dégageant du gaz bromhydrique en abondance. On avait affaire sans nul doute au dérivé tétrabromé de l'oxyde d'allyle.

Un mélange d'alcool isobutylique et d'alcool allylique a été catalysé à la même température que les précédents. Il s'est formé dans ce cas, de l'oxyde d'allyle, bouillant à 93-95°, et de l'oxyde d'allyle isobutyle, $CH^2=CHCH^2OCH^2CH(CH^3)^2$ bouillant à 108-110°. En même temps, on a constaté la présence d'une petite quantité d'un carbure condensé, bouillant au-delà de 120° et du butylène.

Enfin, un mélange d'alcool isoamylique et d'alcool allylique en parties équimoléculaires, a fourni de l'oxyde d'allyle et une petite quantité, 6 à 8 0/0, d'oxyde mixte $CH^2=CHCH^2OCH^2CH^2CH(CH^3)^2$, bouillant à 120-122°. Egalement on a constaté ici la production d'une certaine dose d'amylène et d'un carbure condensé.

Dans aucun cas, il ne s'est formé de l'aldéhyde allylique, ou bien seulement des traces si faibles que le réactif de Caro ne

l'accusait qu'au bout d'un temps très long. La réaction de déshydrogénation de l'alcool allylique n'a pas lieu en présence de notre catalyseur.

Dans tous ces cas, nous n'avons jamais pu atteindre les rendements en oxydes mixtes que nous avions obtenus avec les alcools forméniques saturés.

Nous avons essayé de préparer également les éthers-oxydes mixtes de l'alcool benzylique $C^6H^5CH^2OH$ et des alcools forméniques. Mais nous devions nous attendre à retrouver ici la réaction de décomposition de cet alcool que l'un de nous avait signalé avec M. Sabatier (1). Cet alcool fournit en effet par déshydratation catalytique une matière résineuse jaunâtre $(C^7H^6)^n$, qui gagne peu à peu toute la masse du catalyseur et finit par obstruer complètement le tube à réaction. Effectivement ce produit s'est formé dans notre réaction. Néanmoins en opposant à cet alcool, soit l'alcool méthylique, soit l'éthanol, nous avons pu obtenir une certaine dose d'oxyde mixte, benzyloxyméthane, $C^6H^5CH^2OCH^3$, bouillant par distillation sur le sodium à 167°, et du benzyloxyéthane, $C^6H^5CH^2OCH^2CH^3$, bouillant à 187°. Ce dernier a été obtenu en quantité plus importante que le premier. Mais la catalyse s'est arrêtée bientôt par suite de la formation du produit résineux qui encrasse le catalyseur.

On voit par conséquent que l'emploi de l'alun calciné à une température convenable permet d'atteindre la grande majorité des éthers oxydes simples et mixtes, qui ne pouvaient être préparés jusqu'à présent que par voie purement chimique.

(Toulouse, le 27 novembre 1917.)

N° 39. — Préparation catalytique par voie sèche, de l'acide acétique ; par MM. Alph. MAILHE et F. de GODON (2).

(2.2.1917)

La préparation de l'acide acétique à bon marché, devient à l'heure actuelle un des problèmes les plus importants de la chimie industrielle. Son emploi pour la fabrication de l'acétone ordinaire et pour l'obtention de l'anhydride acétique, paraît devoir être illimité.

Actuellement, les principales sources d'acide acétique proviennent de la distillation du bois, de l'oxydation de l'alcool, soit

(1) P. Sabatier et A. Mailhe, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 20, p. 298 ; 1910.

(2) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 195, déposé le 2 mars 1917.

par les ferments, soit par les corps oxydants. Dans ces dernières années, on a tenté de le produire par calcination des matières amylacées avec de la chaux, et par oxydation de l'aldéhyde ordinaire pour la préparation de laquelle de nombreux brevets ont été pris. H. Dreyfus a breveté également un procédé ayant pour but d'oxyder l'aldéhyde provenant de l'hydratation de l'acétylène à l'aide de substances oxydantes, par l'oxygène ou par l'air avec ou sans catalyseurs.

Cette réaction a lieu par voie humide.

L'oxydation catalytique directe de l'alcool ordinaire, en vue de sa transformation immédiate en acide acétique a dû être tentée, mais nous n'avons trouvé aucun travail publié sur ce sujet en dehors des mémoires que nous allons signaler dans la suite.

L'on sait que Hoffmann a obtenu du formol en faisant passer un courant d'air chargé de vapeurs d'alcool méthylique, dans un tube de platine garni de fils du même métal, chauffé au rouge sombre. La solution de formol dans l'alcool recueilli ne titrait que 1 0/0 d'aldéhyde. En utilisant un courant d'air assez rapide et en employant des spirales de cuivre, Low a obtenu des solutions de formaldéhyde à 15-20 0/0.

Trillat a perfectionné la méthode en employant un tube de cuivre, et du coke ou du charbon de cornue comme catalyseur. Il a ainsi condensé un liquide formé d'eau, de méthanol non transformé et de formol à 40 0/0. On connait les applications industrielles de ce procédé.

En 1907, l'un de nous a indiqué en collaboration avec M. Sabatier (1), qu'un certain nombre d'oxydes métalliques jouissent de la propriété de transformer par oxydation directe en présence d'oxygène ou d'air, les alcools en aldéhydes. Dès 250°, la thorine commence l'oxydation de l'alcool ordinaire avec formation d'aldéhyde. A 290° de l'acide apparait, mais une partie de l'acide est déjà décomposé, car on constate la formation de CO^2. Il est vraisemblable également qu'une certaine proportion d'alcool est brûlée par l'oxygène en présence du catalyseur. L'oxyde de vanadium V^2O^5, fournit déjà des traces d'aldéhyde à 140° ; à 180° l'acide apparait. A 230°, l'alcool est brûlé avec formation de CO^2 et d'eau.

En avril 1913, Fokine a publié un mémoire sur l'oxydation de l'alcool méthylique par l'air. Ce dernier, saturé de vapeurs de méthanol, passait dans des tubes contenant divers catalyseurs : copeaux d'aluminium, nickel réduit, cobalt, manganèse en poudre, platine sur amiante sous forme $Pt(OH)^2$, cuivre sur amiante, argent

(1) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, t. 142, p. 1394.

sur amiante provenant de la réduction du nitrate ammoniacal par le formol, or sur amiante.

Les rendements en aldéhyde formique ont atteint 43.6 0/0 avec le cuivre, 64.6 0/0 avec l'argent et 71 0/0 avec l'or. Le mélange cuivre-argent a fourni 84 0/0 d'aldéhyde. Dans une note du *Bulletin* de la Société chimique, 10 mai 1913, Senderens a publié ses recherches sur l'oxydation catalytique des alcools en présence d'air. Après avoir trouvé que les alcools s'oxydaient à l'air à des températures notablement plus basses que celles qui étaient généralement données, il a étudié cette oxydation en présence d'un certain nombre de catalyseurs. Parmi les divers oxydes employés, l'oxyde V^2O^3 et l'oxyde de zinc paraissent être les meilleurs. Sur ces derniers, les alcools absorbent pour la formation de CO^2, de CO et d'eau 87 0/0 de l'oxygène apporté par l'air, en sorte que 1/7 reste pour former de l'aldéhyde et de l'acide. Avec le mélange d'air et de vapeurs d'isoamylalcool, on obtiendrait après 5 heures de passage, à 300° sur V^2O^3, et à 360° sur ZnO, 12 gr. d'aldéhyde isovalérique et 1gr,5 à 2 gr. d'acide.

Les métaux divisés mécaniquement en limaille, en tournure, en grains ou en poussière, ont fourni de meilleurs résultats.

La limaille de cuivre, moins active d'ailleurs que la poussière impalpable de cuivre, et celle-ci notablement inférieure à l'argent divisé, fournissent encore une notable proportion de CO^2 lorsqu'on oxyde les alcools en leur présence par de l'air. A 340°, tandis qu'avec le cuivre en poussière on a obtenu 18gr,5 d'aldéhyde isovalérique et 3gr,2 d'acide avec l'argent on a 23gr,5 d'aldéhyde et 3gr,4 d'acide.

M. Senderens n'indique pas la quantité d'alcool qui a été ainsi transformé. Nous pensons qu'il a dû obtenir ces quantités d'aldéhyde et d'acide sur 100 gr. d'alcool.

Nous nous sommes demandés s'il ne serait pas possible d'éviter autant que possible la destruction de l'alcool en anhydride carbonique et eau, et si d'autre part, on ne pourrait pas régulariser l'oxydation directe de l'alcool ordinaire par l'air, de manière à obtenir du premier coup une dose importante d'acide acétique. L'argent divisé, provenant de la réduction de l'oxyde, n'a fourni aucun résultat pratique. Il s'agglomère d'ailleurs dans le tube à catalyse. Nous avons essayé le cuivre divisé provenant de la réduction à très basse température de l'hydrate tétracuivrique. La température à laquelle l'oxydation de l'alcool devait être effectuée, n'a pas été indifférente. Il fallait autant que possible éviter le dédoublement complet de l'alcool en aldéhyde et hydrogène.

D'autre part, il fallait atteindre également une température favorable à la production de la réaction.

Les tâtonnements que nous avons été obligés d'effectuer, ont montré d'abord que de tous les cuivres divisés, obtenus par réduction des divers oxydes, c'est celui qui est issu de l'hydrate tétracuivrique, $Cu^4O^3(OH)^2$ qui possède la plus grande activité. En second lieu, à une température inférieure à 220°, la quantité d'alcool oxydé par l'air est très faible. On n'atteint pas plus de 1 à 2 0/0 d'acide acétique. A 220-230°, la quantité d'acide acétique produit a été de 4 0/0. Nous avons été ainsi amené à élever progressivement la température jusqu'à 260-270°. Et dans ce dernier cas, le rendement en acide acétique a atteint du premier coup jusqu'à 20 0/0 du poids de l'alcool mis en œuvre.

On comprendra que puisque à 260-270°, l'on se trouve dans le voisinage de la température de la décomposition catalytique de l'alcool en aldéhyde et hydrogène, par l'action du cuivre divisé, cette réaction doit se produire simultanément avec la formation de l'acide, et diminuer par conséquent le rendement en acide acétique. Effectivement, l'on constate la formation d'une dose importante d'acétaldéhyde, dose qui serait encore plus grande s'il avait été possible de condenser celle qui est entraînée par l'air. Comme nous ne disposions pour effectuer la condensation des liquides que d'un simple tube en U, refroidi par de l'eau glacée, on comprendra qu'un liquide dont le point d'ébullition est de 23°, ait été partiellement emporté par les gaz qui n'avaient pas servi à l'oxydation.

Après enlèvement de l'aldéhyde et de l'alcool au rectificateur Chenard, il reste un mélange d'eau et d'acide acétique. La séparation a été effectuée dans un ballon à distiller ordinaire, mais une notable proportion d'acide acétique est entraînée avec la vapeur d'eau. Quand le thermomètre marque 110°, il distille de l'acide acétique sensiblement pur qui cristallise par refroidissement. Du mélange acide-eau, passant avant 110°, l'acide a été retiré en passant par le sel de sodium et décomposition de ce dernier par l'acide sulfurique. On comprend que cette dernière technique, effectuée sur une si faible quantité de produit, ait entrainé quelques pertes. Aussi sur les 20 grammes d'acide formé que nous avons trouvés par le dosage acidimétrique, il nous a été impossible d'isoler plus de 15 gr. d'acide cristallisable.

Une seconde expérience a été effectuée sur 100 cc. d'alcool à 95°; l'oxydation à l'aide d'air, sur du cuivre réduit neuf, chauffé entre 260-270°, a fourni 70 cc. de liquide condensé, contenant au

premier passage 14gr,3 d'acide acétique, soit un peu plus de 17 gr. pour 100 gr. d'alcool.

Une troisième expérience, faite également avec du cuivre neuf a fourni sur 100 cc. d'alcool à 95°, 80 cc. de liquide renfermant 11gr,6 d'acide. Par un second passage des 80 cc. la teneur en acide est montée à 14 gr. 7 0/0 du volume d'alcool, dans une quantité de liquide recueilli qui a été de 60 cc.

Sur ce même catalyseur, nous avons oxydé 400 cc. d'alcool à 95°.

Les premiers 100 cc. ont fourni 72 cc. de liquide contenant 9gr,82 d'acide acétique.

Le passage des 100 cc. suivants ont donné 62 cc. de liquide renfermant 16gr,66 d'acide.

L'oxydation des troisièmes 100 cc. pour lesquels 68 cc. ont été condensés, ont fourni au dosage 12gr,75 d'acide.

Enfin des derniers 100 cc. on a recueilli 57 cc. de liquide condensé renfermant 10gr,88 d'acide.

On voit que dans ces expériences, le pourcentage d'acide acétique obtenu, quoique très variable, a été toujours assez important. Le cuivre s'est comporté pendant très longtemps comme un excellent catalyseur d'oxydation de l'alcool. On est frappé, à première vue, des différences entre les volumes de liquide condensé. Il faut les attribuer à plusieurs causes : d'abord la vitesse de l'air qui passait sur le catalyseur n'était jamais identique. L'eau de réfrigération était plus ou moins chaude suivant les jours où la température du laboratoire était modifiée. Il en résultait un plus grand entraînement d'aldéhyde. D'autre part, notre chauffage était assez irrégulier par suite de la variation de la pression du gaz qui faisait monter ou descendre la température de nos grilles pendant l'oxydation.

Nous avons eu la curiosité d'examiner le liquide provenant de l'oxydation des 400 cc. d'alcool ; 200 cc. sur les 260 recueillis ont été distillés au Chenard. Ils ont fourni 30 cc. d'aldéhyde, 75 cc. d'alcool passant à 78-80° et 95 cc. d'un mélange acide, alcool-eau, d'où l'on a pu isoler 37 gr. d'acide acétique cristallisable, pour une acidité totale qui en fournissait par dosage 40 gr.

En effectuant un nouvel essai d'oxydation d'alcool sur du cuivre neuf, nous avons obtenu sur 100 cc., 71 cc. de liquide condensé contenant 18gr,18 d'acide acétique et 12 cc. d'acétaldéhyde. Il restait 40 cc. d'un mélange d'alcool-eau. Plus de 60 0/0 d'alcool avaient été transformés dans une première oxydation en acide et aldéhyde, et en rapportant le poids de l'acide trouvé au poids de

l'alcool mis en œuvre, il s'est formé dans cette expérience plus de 1/5 d'acide acétique. On constate qu'à la longue, le cuivre divisé ne produit plus une oxydation aussi avancée de l'alcool et que cette dernière s'arrête au stade aldéhyde. La dose d'acide formé devient de plus en plus faible et dans certains cas, au bout de plusieurs jours de marche, elle n'a pas dépassé 3 0/0, pendant que la quantité d'aldéhyde formée augmentait notablement. On no remarque cependant aucune trace de charbonnement sur le catalyseur qui est devenu rouge. Dans cet état, il semble qu'il est devenu incapable de former de l'acide.

Cependant, il est facile de lui donner à nouveau le pouvoir de changer directement l'alcool en acide acétique en l'oxydant légèrement à la même température, dans le tube même où l'on effectue la catalyse. Le cuivre reprend une coloration brune. Lorsque cet état a été réalisé, nous avons effectué l'oxydation catalytique par l'air de 100 cc. d'alcool à 95°. Ils ont fourni par condensation dans un simple tube en U, 60 cc. de liquide. Le dosage acidimétrique a décelé la présence de 10 gr. d'acide acétique et par distillation on a recueilli 11 cc. d'acétaldéhyde.

100 cc. nouveaux d'alcool, ont également fourni sur le même catalyseur, 75 cc. de liquide catalysé contenant 5gr,5 d'acide et 20 cc. d'aldéhyde ordinaire.

Ces expériences montrent qu'il paraît possible par une technique assez aisée de transformer du premier coup une dose importante d'alcool en acide acétique et acétaldéhyde, par oxydation directe à l'aide d'air en présence du cuivre divisé provenant de l'hydrate tétracuivrique.

Il convient maintenant de voir par quels moyens catalytiques l'aldéhyde pourra être, à son tour changée en acide, afin d'obtenir de meilleurs rendements en acide. C'est ce que nous examinerons dans un prochain mémoire.

Toulouse, le 2 mars 1917.

ERRATA

T. 27, p. 171, ligne 15 en remontant :

au lieu de : si le résinate était entièrement soluble dans l'alcool,

lire : si le résinate était entièrement insoluble dans l'alcool,

T. 27, p. 178, ligne 5 et suivantes :

Le corps décrit comme produit d'hydrogénation de la pipéronalacétone est la pipéronalacétone elle-même; le corps hydrogéné a des constantes différentes (solide incolore F. = 51°, Eb_{12} = 168°). Ce produit d'hydrogénation d'un corps à double liaison ne saurait présenter l'isomérie *cis-trans* étudiée dans le pipéronalacétone.

BIBLIOGRAPHIE

Cours de chimie à l'usage des étudiants PCN et SPCN, par **R. de FORCRAND**, 2e éd. Paris Gauthier-Villars, 2 vol. ; 1919.

Dans l'avertissement pour cette deuxième édition, l'auteur indique clairement le but qu'il a visé : Fournir un guide à la fois aux candidats du PCN et à ceux du SPCN, en tenant compte de ce que ce dernier certificat doit être considéré comme l'introduction nécessaire et naturelle à tout enseignement supérieur scientifique.

Si nous avions une critique à faire de ce Cours de Chimie, ce serait pour lui reprocher son « classicisme » un peu trop accentué. Il nous semble qu'il n'y aurait aucun inconvénient à initier l'élève aux théories chimiques récentes, quitte à serrer un peu plus d'autres portions du texte afin de ne pas augmenter démesurément les dimensions de l'ouvrage. Dans le 1er tome, traitant de la chimie minérale, la théorie de l'ionisation est à peine effleurée ; elle est pourtant absolument nécessaire pour expliquer les doubles décompositions des solutions salines, l'hydrolyse, l'existence de molécules complexes, etc. L'auteur a peu développé la notion de valence variable et formule SO^3 d'après le schéma $S<^{O}_{O}>O$, et l'acide perchlorique Cl.O.O.O.OH. La classification de Mendelejew, présentée en note, méritait, à notre avis, les honneurs du texte principal, et les groupes naturels qu'elle permet de former peuvent être aussi facilement défendus que ceux qui ont été adoptés sur la base fragile de la commodité d'exposition et d'analogies choisies. Dans le tome II, traitant de la chimie organique, nous regrettons que la question du carbone asymétrique soit vaguement abordée dans un texte de 9 lignes en note ; le caractère acide de l'atome d'hydrogène placé au voisinage de groupes électronégatifs est signalé dans une note de 18 lignes, et au sujet du seul groupe -CO-NH-CO- ; enfin nous n'avons pas vu trace des notions de migration moléculaire et de tautomérie.

Tous ces points seront développés dans l'enseignement supérieur, mais n'auraient-ils pas pu être abordés déjà dans un enseignement de SPCN ?

V. AUGER.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

La chimie-physique en 1917; A. BERTHOUD (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 62-91; 3.1918).

L'évolution des phénomènes physicochimiques et le calcul des probabilités; Ch. Eug. GUYE (*Journ. chim. phys.*, t. **15**, p. 215-271; 6.1917). — Revue. A. BOUCHONNET.

Considérations sur la nature de l'affinité chimique et de la valence des atomes; G. CIAMICIAN et M. PADOVA (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 97-106; 7.1918). — L'essence du phénomène chimique est une modification de la structure interne de l'atome; cette modification que subit l'atome au moment de la combinaison, peut se faire avec perte ou gain d'énergie. Les atomes dans les molécules sont bien juxtaposés; mais leur structure intérieure n'est plus la même que dans l'atome libre. Ces modifications de structure intérieure peuvent déterminer des attractions d'origine électrostatique ou électrodynamique. On doit admettre que pour quelques éléments, la forme de l'atome peut varier selon le type de combinaison et que par conséquent, il y a des éléments dont les atomes sont polymorphes. Pour certains d'entre eux, comme le C, la variation de la valence n'entraine pas la modification de la forme de l'atome, car des valences restent libres; pour d'autres éléments, aux types de combinaisons correspondent des formes différentes de l'atome; par exemple, l'atome de cuivre est dimorphe.

A. BOUCHONNET.

Les révisions de poids atomiques en 1917; E. MOLES (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 350-375; 9.1918).

Sur la détermination des poids moléculaires et atomiques en partant de la densité dans l'état gazeux normal et des constantes critiques; J. J. van LAAR (*Journ. Chim. phys.*, t. **17**, p. 266-328; 6.1919). — L'auteur donne quelques règles générales concernant les grandeurs a et b et les coefficients du viriel $B = RTb - a$ de Kamerlingh. A. BOUCHONNET.

Contribution à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations des poids atomiques. Sur les perfectionnements à apporter aux méthodes de pesée ; microbalance élastique ; application aux poids atomiques de l'hélium et de l'hydrogène ; Ph. A. GUYE (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 46 ; 3.1918). — La microbalance élastique de Taylor se prête aux mesures des densités des gaz O, H, He ; elle mériterait d'être utilisée pour la comparaison et la révision de plusieurs autres densités gazeuses. Les formules exactes à employer, appliquées aux déterminations de Taylor, conduisent à des résultats qui diffèrent de quelques dix-millièmes de ceux indiqués par cet auteur. Leur précision a été discutée ; le poids atom. de l'hélium serait voisin de 3,998. La microbalance élastique avec détermination de la pression d'équilibre, parait susceptible de quelques perfectionnements qui autorisent à penser que cet instrument permettra, non seulement de réviser les densités et les P. M. des gaz avec une précision au moins égale à celle des mesures directes actuelles, mais encore d'effectuer sur de très petites quantités de matière, toutes les pesées nécessaires pour la détermination des rapports atomiques.

A. BOUCHONNET.

Calcul de l'écart à la loi d'Avogadro par la méthode des compressibilités. Application au gaz HBr ; Ph. A. GUYE (*Journ. Chim. phys.*, t. **17**, p. 141-170 ; 3.1919). — L'auteur a comparé le mode d'extrapolation par des formules du 2e degré en p (ou 1/v), dans le cas du gaz HBr, avec les divers procédés usuels d'extrapolation linéaires, et l'on a reconnu : 1° que le premier donne seul des valeurs concordantes en fonction de p ou 1/v, soit 1,00934 ; 2° que les derniers donnent 12 valeurs différentes comprises entre 1,00918 et 1,00931 dont la moyenne ne diffère de celle obtenue par extrapolation parabolique que par 1/25000. L'auteur a discuté la précision avec laquelle est déterminée la valeur $(1+\gamma) = 1,00934$ de l'écart à la loi d'Avogadro pour HBr ; cette précision paraît supérieure à 1/10000. A. BOUCHONNET.

Revision physicochimique du poids atomique du brome ; nécessité de corriger le poids atomique de l'argent ; Ph. A GUYE (*Journ. Chim. phys.*, t. **17**, p. 171-184 ; 3.1919). — Les valeurs du poids du litre de gaz HBr à 0°, et sous les pressions de 2/3 et 1/3 atm. sont $l_{2/3} = 2^{gr},42197$ $l_{1/3} = 1^{gr},20729$. L'écart à la loi d'Avogadro est $(1+\gamma) = 1,00934$; l'écart à la loi de Mariotte $A_0^1 = 0,00925$. L'auteur a déduit de ces données le p. at. du Br.

$$Br = 79,920$$

Celui-ci étant légèrement supérieur à la valeur déduite du rapport Ag : Br, on en conclut que le p. atom. de l'Ag doit être abaissé à Ag = 107,87. A. BOUCHONNET.

Contribution expérimentale à la révision du poids atomique du C à partir des densités des gaz acétylène, éthylène et éthane ; KNUT STAHRFOSS (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 175-200 ; 7.1918). — Des valeurs provisoires du p. atom. du C ont été calculées à partir des D des gaz C^2H^2 et C^2H^6 corrigées de l'écart à la loi d'Avogadro au moyen des constantes critiques. Ces valeurs confirment le nombre moyen C = 12,00. Ce nombre devra être corrigé lorsque seront achevées les nouvelles révisions expérimentales permettant de déterminer plus directement l'écart à la loi d'Avogadro. A. BOUCHONNET.

Contribution à la révision du poids atomique du C ; détermination de la densité normale du gaz C^2H^4 ; T. BATUECAS (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 322-319 ; 9.1918). — L'auteur indique 1,2603 comme D de C^2H^4 et C = 12,005 comme poids atom. du C. A. BOUCHONNET.

La température critique en fonction unique de la tension superficielle ; M. PRUDHOMME (*Journ. Chim. phys.*, t. **16**, p. 405-410 ; 12.1918). — La tension superficielle γ est liée à la température t par les deux relations :

$$\gamma = a - bt \qquad \gamma^{2/3} = a' - b't$$

La règle se vérifie bien pour tous les corps qui suivent la loi d'Eötvos-Ramsay. Parmi les corps qui ne suivent pas bien cette loi, les acides organiques se conforment assez bien à la règle ci-dessus, tandis que les alcools, phénols suivent simplement la relation $\gamma = a - bt$. A. BOUCHONNET.

La température critique en fonction unique de la tension superficielle ; Maurice PRUDHOMME (*Journ. Chim. phys.*, t. **17**, p. 325-328 ; 6.1919). — L'auteur donne des explications relativement à la règle qu'il a indiquée pour calculer la T critique en fonction de la tension superficielle. A. BOUCHONNET.

Détermination de quelques constantes physiques de l'ammoniaque ; A. BERTHOUD (*Journ. Chim. phys.*, t. **16**, p. 429-437 ; 12.1918). — Les densités orthobares de NH^3 liquide et gazeux

ont été déterminées à différentes T, de 0° jusque dans le voisinage de la T critique. NH^3 suit la loi du diam. rectiligne. La D critique a été trouvée égale à 0,2364. La tension superficielle a été mesurée entre 11° et 59°. NH^3 est associé à l'état liquide et jusqu'au point critique. A. BOUCHONNET.

Études sur les solutions ; A. REYCHLER (*Journ. Chim. phys.*, t. **17**, p. 209-265 ; 6.1919). — C'est l'affinité qui détermine l'écartement des ions et leur mobilité relative tandis que l'attraction électrique tend à reconstituer des molécules unitaires. De l'opposition des deux agents résulte l'équilibre stationnaire de dissociation. Le fait qu'une substance se dissout dans l'eau témoigne d'une affinité particulière entre les molécules hétérogènes mises en présence. Chaque molécule dissoute commande probablement une périsphère aussi grande que possible, dans laquelle elle reçoit de préférence, et retient des particules dissolvants. Tout solide plongé dans une sol. peut soustraire au milieu liquide une partie de la substance dissolvante. L'adsorption sera d'autant plus manifeste que le solide agit par une surface plus étendue, soit qu'il se laisse pénétrer par la phase liquide, soit qu'il soit finement suspendu dans cette phase. La combinaison adsorptionnelle est probablement la cause déterminante de la stabilité de certains systèmes à phase disperse. A. BOUCHONNET.

Sur la chaleur de dissociation des gaz biatomiques en rapport avec les valeurs élevées de l'attraction des atomes libres ; J. J. van LAAR (*Journ. Chim. phys.*, t. **16**, p. 418-428 ; 12.1918). — La question de savoir si une substance se présente à l'état de mol. composées ou d'atomes (ou de groupes d'atomes) isolés, se réduit à la connaissance des grandeurs Q_0 et $\Sigma(v_1C_1) = C$, dans la formule de Gibbs-Planck. La valeur de K et celle de x sont d'autant plus faibles et le corps se présente en quantités d'autant plus grandes à l'état de molécules non dissociées, que la valeur de Q_0 est plus élevée et que celle de C est plus faible.

A. BOUCHONNET.

Études thermochimiques sur les combinaisons organiques fluorées (*Journ. chim. Phys.*, t. **17**; p. 5-70 ; 3.1919. — L'aut. a étudié un grand nombre de combinaisons organiques fluorées ; en particulier, il a déterminé les chaleurs de combustion, les constantes réfractométriques de chaque composé. A. BOUCHONNET.

Considérations sur les causes des points d'ébullition anor-

maux; A. BERTHOUD (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 245-278; 9.1918). — Contrairement à l'opinion émise par M. de Forcrand, l'association moléculaire a pour effet d'élever le point d'ébullition. Les hypothèses, imaginées par M. de Forcrand, suivant lesquelles les points d'ébullition anormaux de l'eau, de HF et de NH^3 seraient en rapport avec les chaleurs de formation de ces combinaisons et avec une dissymétrie de leurs molécules, ne sont pas conformes aux faits et ne peuvent être admises. A. BOUCHONNET.

Les lois de la mécanique chimique régissent-elles les réactions diastasiques? Considérations théoriques et essais d'application; O. BAILLY (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 28-45; 3. 1918). — Il résulte des travaux les plus récents que seule la réaction de décomposition de H^2O^2 par la catalyse (ferment soluble du sang, de la levure, etc.) suit d'une manière satisfaisante la loi d'action de masses. Dans le cas des autres diastases (invertine, émulsine, maltase, lipase, lactase, zymase, etc.) les choses sont plus compliquées. Les auteurs dont les formules rendent alors suffisamment compte des faits expérimentaux sont obligés d'introduire des données supplémentaires. L'étude des réactions diastasiques unimoléculaires, irréversibles, n'a apporté au problème une solution simple que dans le cas de la catalase. Bailly montre qu'à priori, il était possible de prévoir ce résultat.

A. BOUCHONNET.

La saponification des corps gras; J. P. TREUB (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 107-174; 7.1918). — Pendant la saponification, en solution, d'un triglycéride dont les groupes éthérifiés sont équivalents, la concentration S de la glycérine libérée est égale au cube de la concentration relative Z de l'acide gras libéré, si la saponification a lieu graduellement. Lorsque les groupes éthérifiés ne sont pas équivalents, on a $S < Z^3$. Les mêmes résultats s'appliquent à l'éthérification en solution de quantités équivalentes de glycérine et d'acide gras. Si la saponification ou l'éthérification n'avaient pas lieu graduellement, les concentrations relatives S et Z seraient égales entre elles. La saponification en émulsion a lieu essentiellement à la surface de contact des deux phases. Le cours de la saponification est alors déterminé par l'absorption des différents glycérides à la surface de contact. Les tri, di et monoglycérides en contact avec des sol. aqueuses ont des tensions superficielles très différentes. Pendant la saponification, ils sont d'autant plus absorbés à la surface de contact qu'ils font diminuer davantage la tension superficielle. A. BOUCHONNET.

Recherches sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques; **Alex. PINKUS** (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, 201-227; 7.1918). — La réaction entre le Cl et NO est accompagnée d'une ionisation notable toutes les fois que le Cl est en grand excès; on n'observe aucun effet électrique dans le cas d'un excès de NO ou d'un faible excès de Cl. Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation d'un composé intermédiaire instable tel que $NOCl^2$ dont la production ou la destruction serait accompagnée d'une émission de centres chargés. A. BOUCHONNET.

Magnétochimie; **B. CABRERA** (*Journ. Chim. phys.*, t. **16**, t. **16**, p. 444-496; 12.1918). — Revue. A. BOUCHONNET.

La magnétochimie des sels de manganèse; **B. CABRERA, E. MOLES** et **M. MARQUINA** (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 11-27; 3.1918). — Parmi les mesures de la susceptibilité des sels de Mn, il faut mentionner celles de Liebknecht et Wills. Les sels de manganèse (sulfate, chlorure et nitrate) suivent la loi de Wiedemann dans les limites des erreurs expérimentales, de sorte que la précision des résultats dépend seulement dans ce cas de l'exactitude dans les analyses. Si on rapproche les résultats des auteurs des valeurs trouvées par Liebknecht et Wills, on remarquera que ces dernières sont légèrement plus faibles, ce qui en effet doit être attribué à des erreurs d'analyse. A. BOUCHONNET.

Notice sur l'œuvre réfractométrique de J. F. Eykman; **A. F. HOLLEMAN** (*Journ. Chim. phys.*. t. **17**, p. 366-368; 6.1919.

Sur la constante de dissociation du peroxyde d'azote; **E. WOURTZEL** (*C. R.*, t. **169**, p. 1397; 12.1919). — Le principe de la méthode consiste à mélanger NO et O^2, mesurés au préalable et à déterminer la contraction qui se produit. La chaleur de polymérisation sous v. const., $2NO^2$-N^2O^4 = 13132 cal., trouvée par M. Schreber (*Zeit. ph. chem.*, t. **24**, p. 651), doit être remplacée par la valeur 12850 cal., exacte à 0,5 0/0. R. FABRE.

Tensions de polarisation du fer dans les solutions de ses sels complexes. Relations entre ces tensions et la dissimulation des caractères analytiques des ions ferriques; **N. R. DHAR** et **G. URBAIN** (*C. R.*, t. **169**, p. 1395; 12.1919). — Pour les sels simples d'ac. également forts, la tension a les plus faibles

valeurs. Pour les sels doubles corresp., les valeurs, en sol. dil., sont à peu près les mêmes que pour les sels simples, en raison de leur dissociation en leurs constituants. Les sels d'ac. faibles donnent des complexes se rapprochant plus ou moins de l'état parfait, et si un métal est engagé dans un ion complexe, la tension est d'autant plus grande que le complexe est plus voisin de l'état parfait. R. FABRE.

Sur les spectres émis par la frange rouge et la vapeur lumineuse au voisinage d'une lame de graphite incandescente; G. A. HEMSALECH (*C. R.*, t. **169**, p. 1034; 12.1919). — Les spectres de bandes et de raies donnés par les vapeurs au voisinage d'une lame de graphite, chauffée par un c^t^ électrique, doivent leur origine à 2 espèces différentes de centres d'émission, à savoir : 1° ceux créés par l'action de la chaleur sur les carbures de métaux, et dont le spectre est régi par la température de la lame (excitation thermo-chimique); ces centres d'émission ne sont pas sensiblement influencés par le champ magnétique; 2° ceux produits par le c^t^ thermo-électronique, et dont le spectre est régi simultanément par des actions thermiques et électriques (excitation thermo-électrique); ces centres d'émission sont, au contraire, très susceptibles aux forces magnétiques.

R. FABRE.

Sur la radioactivité de l'uranium; Ch. STAEHLING (*C. R.*, t. **169**, p. 1036; 12.1919). — De nombreux échantillons d'oxydes d'uranium ont été examinés, à ce point de vue, par la méthode au quartz piézo-électrique de Curie, l'oxyde étant étalé sur des disques de 50 mm. de D, sous 1 mm. d'épaisseur; leur activité a été étudiée pendant une période de 6 ans. Tous les oxydes ont montré une baisse d'activité non pénétrante variant de 1 à 30 0/0. Cette baisse est plus forte avec les oxydes verts de formule U^3O^8, et plus faible avec les oxydes noirs, U^2O^5. Un renouvellement des surfaces des disques ne modifie pas les activités observées. Parmi les résultats, les uns ne sont pas compatibles avec la théorie actuelle de la radioactivité dans la série de l'uranium, les autres ne paraissent pas conciliables, sans explication nouvelle, avec la théorie de la radioactivité en général. Des expériences sont instituées pour compléter cette étude. R. FABRE.

Sur la synthèse de l'ammoniaque aux pressions très élevées; G. CLAUDE (*C. R.*, t. **169**, p. 1039; 12.1919). — Aux

employées jusqu'ici, soit 200 atm., les résultats obtenus s'accordent avec les indications de l'équation qu'après Gibbs et Le Chatelier, Haber a pu déduire de la relation de Van't Hoff : $\frac{d \log. K}{dt} = \frac{-U}{RT^2}$. Aux P. plus élevées, la prévision des résultats par extrapolation de cette formule est peu légitime, et l'auteur a déterminé, pour la réaction : $N^2 + 3H^2 = 2NH^3$, des valeurs assez approchées des teneurs d'équilibre en fonction de T et de P. La mat. catalysante, en grains fins, remplissait une long. de 10 cm. d'un tube de 8 mm. D int., et 80 cm. de long, uniformément chauffé électriquement. Le mél. gazeux, prép. à l'avance, puis hypercomprimé était soigneusement débarrassé d'O, mais non desséché rigoureusement avant son passage sur le catalyseur. On peut tracer les isothermes d'équilibre du mél. ($N^2 + 3H^2$), en portant en abcisse les P. en kg. : cm^2, et en ordonnées les teneurs 0/0 de NH^3 dans le mélange. Les résultats obtenus montrent avec quelle facilité s'effectue aux pressions très élevées la combinaison de N et H, le catalyseur étant toujours indispensable : alors qu'aux P. employées par la Badische Anilin (200 atm.), on est limité à des teneurs < 13 0/0, on atteint 40 0/0 à 1000 atm. L'élévation de P ne permet pas d'abaisser T de réaction, la zone de T utilisable demeurant entre 500° à 700°. A $T = 600°$, on peut, avec un débit de 100 cc. par litre de catalyseur et par heure obtenir une teneur de plus de 25 0/0, ce qui corresp. à la combinaison de 40 0/0 des gaz réagissants, soit 6 gr. de NH^3 à la teneur de 25 0/0 par gr. de catalyseur et par heure, au lieu de $0^{gr},50$ obtenu par la Badische pour des teneurs de 6 0/0. R. FABRE.

Formation de l'ammoniaque au moyen de l'arc électrique. Etude spéciale de l'influence de la dépression ; E. BRINER et A. BARFUSS, (*Journ. Chim. phys.*, t. **16**, p. 71-140 ; 3.1919). — Les aut. ont construit un appareil et élaboré une méthode qui ont permis d'étudier systématiquement l'action de la dépression sur la formation de NH^3 à l'aide de l'arc électrique jaillissant dans un mélange N-H en circulation sous pressions réduites. Au-dessous de 150 m/m de Hg, l'arc électrique revêt l'aspect d'une gaine lumineuse, qui joue un rôle actif dans la synthèse de NH^3. En comparant les rendements obtenus, aux pressions réduites (100 m/m), avec différents métaux pris comme électrodes, on trouve que ce sont les métaux du groupe du Pt, qui fournissent les meilleurs résultats. Aux pressions réduites, l'action de l'intensité paraît surtout liée à la T qu'atteignent les électrodes lors du

passage du courant. Quelle que soit la nature des éléments activés qui donnent naissance à NH^3, dans le processus de formation de ce corps, les meilleures conditions seront réalisées par un mélange renfermant les éléments dans la proportion de 1 N pour 3 H.

A. BOUCHONNET.

Action de la dépression sur la formation de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc électrique ; E. BRINER et **Ph. NAVILLE** (*Journ. Chim. phys.*, t. **17**, p. 329-363 ; — Les auteurs ont construit un appareil et élaboré une méthode de travail en vue d'étudier l'action de la dépression sur la formation de NO au moyen de l'arc électrique. Pour retenir NO formé, on le condense à des $T < -200°$. Les particularités observées dans la formation de NH^3 se reproduisent aussi pour NO mais d'une façon moins marquée.

A. BOUCHONNET.

Contribution à l'étude de la vitesse d'oxydation du gaz NO ; E. BRINER et **E. FRIDORI** (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 279-321 ; 9.1918). — Les auteurs ont déterminé pour différentes T et dilutions, et en fonction du temps, les proportions de NO transformé en oxydes supérieurs, lesquels sont récupérables. Confirmant les résultats obtenus par Bodenstein et Meinecke, ils ont constaté que, à l'encontre de ce qui se produit généralement, la diminution de la T accélère la réaction.

A. BOUCHONNET,

Production de l'oxyde de carbone dans les flammes de différents gaz ; A. KLING et **D. FLORENTIN** (*C. R.*, t. **169**, p. 1404 ; 12.1919). — La production de CO résulte principalement du refroidissement brusque de la flamme (bec Bunsen ou fourneau à flamme écrasée). Pour un appareil donné et une utilisation déterminée, la richesse en CO du gaz d'alimentation est sans influence sur celle des produits de la combustion. Le bec Auer produit de fortes quantités de CO, cette form. pouvant être attribuée à la présence du manchon : CO est ainsi produit en quantité notablement > que celle qui pourrait résulter des fuites d'une canalisation normale.

R. FABRE.

Sur la synthèse du bromure de nitrosyle ; E. MOLES (*Journ. chim. phys.*, t. **16**, p. 3-10 ; 3.1918). — L'aut. a refait la synthèse du bromure de nitrosyle en partant de NO et Br rigoureusement purs ; l'appareil employé était analogue à celui de Wourtzel.

A. BOUCHONNET.

Décomposition thermique de certains trinitrures inorganiques; **E. MOLES** (*Journ. Chim. phys.*, t. **16**, p. 401-404; 12.1918). — La T de décomposition initiale de N^3Na est environ 300° et le dégagement de N se fait ensuite régulièrement à 280°.

A. BOUCHONNET.

Sur une nouvelle méthode d'analyse physico-chimique des précipités. Application à l'étude des phosphates de calcium; **P. JOLIBOIS** (*C. R.*, t. **169**, p. **1161**; 12.1919). — L'appareil précédemment décrit (voir ce *Bull.*) permettant de mélanger dans un temps très court 2 liquides miscibles, peut être utilisé pour l'étude des pptés se formant dans des cas où les méthodes classiques ne donnaient pas de certitude sur leur constitution. En choisissant comme liquides de l'eau de chaux à 1 gr. CaO 0/00 et PO^4H^3 à teneur variable, le ppté se forme au bout de 1 seconde, alors que les liq. sont mél. en 0,01 seconde, et pour un conc. de 0,375 à 0,87 de P^2O^5 0/00, à l'état de phosphate monocalcique, on peut isoler un comp. nouveau : [$P^2O^5.2CaO$, $P^2O^5.3CaO$, $10H^2O$] intermédiaire entre les phosphates di et tricalcique.

R. FABRE.

Sur les transformations subies par certains alliages d'aluminium; **L. GUILLET** (*C. R.*, t. **169**, p. 1042; 12.1919). — Un grand nombre d'alliages d'Al tombent rapidement en poussière, lorsqu'ils sont abandonnés à l'air, en particulier certains alliages (Al + Fe), à 65-95 0/0 de Fe; (Al + Mn) à 80-90 0/0 de Mn; (Al + Ni) à 50-80 0/0 de Ni obtenus par voie alumino-thermique. L'auteur a étudié les conditions de la désagrégation, et en conclut que les alliages (Al + Fe) et (Al + Ni) ne subissent de transf. que s'ils contiennent certaines impuretés. L'alliage (Al + Mn) devient pulvérulent très rapidement, à la suite d'une transf. allotropique, et l'alliage (Al + Sb) s'oxyde à l'air humide. R. FABRE.

Sur l'aluminium spontanément oxydable à l'air; **E. KOHN-ABREST** (*C. R.*, t. **169**, p. 1393; 12.1919). — En étudiant l'action de la chaleur dans le vide sur Al à 99,3 0/0, on constate qu'il se volatilise notablement à partir de 1100° et qu'en l'absence de Si et de C, la volatilisation est totale en 30 heures à 1200° (*Bull.* (4), t. 7, p. 1008). Toutefois une partie du métal est moins volatile que le reste et, au cours d'une sorte de distillation fractionnée, l'auteur a pu isoler un métal spontanément oxydable à l'air. Celui-ci ne contient que 0,40 0/0 Fe, et 0,50 0/0 Si, et paraît être une transf. allotropique. R. FABRE.

Sur les points critiques d'aciers auto-trempants; P. DEJEAN (*C. R.*, t. **169**, p. 1043; 12.1919). — L'étude des points critiques décèle une discontinuité marquée entre la form. de la perlite ou de la troostite et de la martensite. Certains aciers spéciaux (aciers au Ni + Cr + Cu, p. ex.) présentent un dédoublement du point corresp. à la production de la martensite. L'étude des points critiques thermiques, par la méth. différentielle, indique une dureté maxima de trempe à 2 stades, comme s'il y avait 2 équilibres labiles correspondant resp. à la prod. des 2 points de dédoublement. Peut-être existe-t-il, dans ces mêmes aciers, plusieurs aspects martensitiques attaqués d'une manière diff. par le réactif picrique. R. FABRE.

Sur une nouvelle forme complexe du sulfate chromique; A. RECOURA (*C. R.*, t. **169**, p. 1163; 12.1919). — Une sol. de sulfate violet normal assez étendue, abandonnée à T du lab., en flacon bouché, se modifie spontanément; une fraction croissante de SO^4 devient dissimulée. Si on ppte par C^2H^6O, on sépare du sulfate violet, crist. déc. par $BaCl^2$, d'une sol. verte où 2 SO^4 sont dissimulés; mais si on ppte après conc. rapide dans le vide, le ppté est gris lilas, qu'on lave à l'éther. Cette variété, peu complexe à l'origine, se transf. spontanément et rapidement en un sulfate totalement complexe, sans chang^t de couleur. Tandis que le sulfate violet normal, ppté par l'alcool de sa sol. et exposé à l'air libre, ne varie pas de comp., le sulfate gris lilas, qui au début, renferme $2H^2O$ de plus, les perd au contact de l'air, et reprend la même comp. que le précédent. Mais il est devenu complexe alors qu'il n'a perdu qu'1 H^2O, et il ne ppte plus par $BaCl^2$ au bout de 24 heures. Conservés au dessiccateur à poids c^t, le sulfate violet s'arrête à $14H^2O$ et le sel gris lilas à $12H^2O$. Notons que tous les complexes verts sont beaucoup moins hydratés que le sulfate violet, tandis que le sulfale gris lilas renferme le même nombre de mol. d'H^2O que celui-ci. R. FABRE.

Recherches sur la chloruration du formiate et du chloroformiate de méthyle; V. GRIGNARD, Gr. RIVAT et Ed. URBAIN (*C. R.*, t. **169**, p. 1074; 12.1919). — 1° *Influence de la lumière.* Pour prép. le dér. monochloré, on peut opérer en lumière diffuse, à condition d'utiliser au début la vapeur de $ClCO^2CH^3$ légèr^t surchauffée à 75°. Pour une chloruration plus avancée, les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'aide de la lampe de quartz à vapeur de Hg, qui permet d'avoir un rend^t de 80 à 90 0/0 de dér.

trichloré; 2° *Influence de T.* Il n'y a pas avantage à élever T au cours de l'opération; 3° *Influence des catalyseurs.* Fe^2Cl^6 et $SbCl^3$ aident la chloruration, puis il y a déc. à partir d'une certaine conc. Fe et Pb placés dans le liquide sont sans influence, mais dans les vapeurs ils donnent des perchlorures dont l'action destructrice est nette. Si l'on opère dans une jarre à chlore en grès, on obtient très facilement des prod. de D = 1,63 titrant 70 0/0 de Cl. Dans la pratique, il y a toujours form. de $CO^3(CH^3)^2$ et le prod. de chloruration est un mél. complexe. R. FABRE.

Sur les dérivés chlorés du formiate et du carbonate de méthyle; V. GRIGNARD, G. RIVAT et **Ed. URBAIN** (*C. R.*, t. **169**, p. 1143; 12.1919). — Description de ces dér. chlorés, isolés dans un état de pureté suffisante. Leur analyse a été effectuée par l'hydrolyse alcaline de M. Delépine (voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 99). *Chloroformiate de CH^3 monochloré*, prép. par chloruration à la lumière diffuse faible, avec un rend^t de 92 0/0. Eb. = 106°,5, D_{14} = 1,456, n_D^{22} = 1,42857, R. M. = 23,2. *Chloroformiate de CH^3 dichloré* obtenu en opérant dans du Pb, sous l'influence des rayons U. V., et en rectifiant, Eb. = 111°, D = 1,558, n_D^{22} = 1,44322, R. M. = 28,04. *Chloroformiate de CH^3 trichloré*, produit de chloruration de HCO^2CH^3, Eb. = 125-126°, D_{15} = 1,644, n_D^{22} = 1,45664, R. M. = 33,0. *Carbonate de CH^3 trichloré*, obtenu dans la chloruration à la lumière diffuse du chloroformiate industriel, Eb. = 138°, $D_{22,5}$ = 1,297, n_D^{22} = 1,41160, R. M. = 28,85. *Carbonate de CH^3 dichloré dissymétrique*, par éthérification de $ClCO^2CHCl^2$, Eb_{18} = 48-49°, D_{17} = 1,412, n_D^{22} = 1,42852, R. M. = 29,10. *Carbonate mixte de monochloro et dichlorométhyle*, par chloruration plus poussée que précédemment, Eb. = 177-179°, D_{18} = 1,553, n_D^{22} = 1,45414, R. M. = 33,76. C'est un mél. dont la const. est établie par sa transf. intégrale en carbonate hexachloré et par son hydrolyse qui donne CH^2O, CO et CO^2, d'où l'on déduit l'existence de (—OCH^2Cl) et (—$OCHCl^2$). *Carbonate mixte de CH^3 et de trichlorométhyle*, par éthérification de $ClCO^2CCl^3$, Eb. = 161-163°, D = 1,525, n_D^{22} = 1,44964, R. M. = 34,17. *Carbonates de CH^3 tétrachlorés* rencontrés dans les prod. de chloruration du chloroformiate industriel dans une chaudière de Pb, sép. en 2 fractions. La 1re : Eb_{19} = 83°, D_{18} = 1,626, n_D^{22} = 1,46192, R. M. = 38,78; et la 2e : Eb_{20} = 93-94°, D = 1,634, n_D^{22} = 1,46421, R. M. = 38,60. *Carbonate de CH^3 hexachloré*, par chloruration à fond, ou obtient des crist. F. 79°, volatils sans déc. et très entraînables par dist.

Les chloroformiates et le carbonate mixte de CH^3 et de trichlorométhyle sont particulièrement lacrymogènes. R. FABRE.

Préparation des chloroformiates de méthyle chlorés; **A. KLING, D. FLORENTIN, A. LASSIEUR** et **R. SCHMUTZ** (*C. R.*, t. **169**, p. 1046; 12.1919). — 1° *Prép. à partir de $COCl^2$*. $COCl^2$ agissant à basse T sur CH^3OH, fournit $ClCO^2CH^3$, avec un peu de $CO^3(CH^3)^2$. On fait ensuite la chloruration au moyen de Cl à la lumière, et l'on obtient, suivant les conditions opératoires, le dér. mono, di ou trichloré; 2° *Prép. à partir du formiate de CH^3*. En chlorant HCO^2CH^3 à la lumière, on obtient les mêmes dér. que précédemment, en même temps qu'un peu de formiate de dichlorométhyle : HCO^2CHCl^2. R. FABRE.

Propriétés des chloroformiates de méthyle chlorés; **A. KLING, D. FLORENTIN, A. LASSIEUR** et **E. SCHMUTZ** (*C. R.*, t. **169**, p. 1166; 12.1919). — *Propriétés physiques*. a) *Dér. monochloré* $Eb_{100} = 52°,5$-$53°$, $D = 1,465$; *b*) *Dér. dichloré* $Eb_{100} = 54$-$55°$, $D = 1,560$; *c*) *Dér. trichloré* $Eb_{50} = 49°$, $D = 1,653$. Tous les 3 sont lacrymogènes et suffocants. *Propriétés chimiques*; *a*) *Dér. monochloré*, son hydrolyse a lieu suivant l'équation :

$$ClCO^2CH^2Cl + HOH = HCHO + CO^2 + 2HCl$$

Avec les alcools et le phénate de Na il fournit les carbonates mixtes de monochlorométhyle corresp. Par Fe^2Cl^6 et Al^2Cl^6, il est déc. en donnant $COCl^2$; *b*) *Dér. dichloré* :

$$ClCO^2CHCl^2 + HOH = CO + CO^2 + 3HCl$$

Il est éthérifié comme le précédent; *c*) *Dér. trichloré*. Il possède les réactions du phosgène :

$$ClCO^2CCl^3 + 2HOH = 2CO^2 + 4HCl$$

Par l'eau d'aniline, il se transf. quantitativement en la diphénylurée symétrique. Il réagit sur les alcools et le phénate de Na, et fournit par Fe^2Cl^6 et Al^2Cl^6 :

$$ClCO^2CCl^3 = CCl^4 + CO^2$$

R. FABRE.

L'acide formique en tant qu'aldéhyde; **M. PRUDHOMME** (*Journ. Chim. phys.*, t. **16**, p. 428-441; 12.1918). — Les propr. réductrices de l'ac. formique et la faculté de condensation qu'il

partage avec ses éthers, permettent de le considérer comme un aldéhyde et même comme un aldéhyde-alcool. Les données de la thermochimie corroborent cette manière de voir.

A. BOUCHONNET.

Sur la stabilisation de l'acroléine (IV). **Recherche de composés stabilisants contre la formation de disacryle; Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE** et **P. ROBIN** (*C. R.*, t. **169**, p. 1068; 12.1919). — L'acroléine brute, prép. et conservée avec les précautions indiquées (voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 297) ne subit pas d'altérations importantes pendant plusieurs années. L'étude de la stabilisation d'un échantillon quelconque d'acroléine peut être résolue par l'analyse du produit de déshydratation de la glycérine et par la détermination du pouvoir stabilisant des corps fractionnés. Les auteurs ont mesuré D et n_D^{20} des fractions isolées par dist. sous P réd., et ont séparé en particulier des ac., tels que $C^6H^5CO^2H$, et des comp. phénoliques. $C^6H^5CO^2H$ est un stabilisant très intéressant, à la dose de 1 à 2 0/0, mais son action est peu constante contre la form. de disacryle. Les comp. phénoliques agissent de même d'une façon variable suivant la concentration.

R. FABRE.

Urée et hypobromite; L. LESCŒUR (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 305-314, 343-352, 374-382; 11 et 12.1919). — Etude critique de la réaction de la lessive bromée sur $CO(NH^2)^2$ dont les conclusions sont les suivantes : 1° La déc. de $CO(NH^2)^2$ par la lessive bromée n'est pas intégrale. On a, par rapport à la théorie, un désaccord constant portant sur CO^2, N et Br usé, tous 3 déficitaires; 2° Le déficit n'est pas uniforme et paraît dépendre du rap. de $CO(NH^2)^2$ et NaOH libre. Il augmente quand la prise d'urée augmente et diminue si NaOH libre s'accroit; 3° Nature du déficit. Le déficit de CO^2 est aussi constant que celui de N, et le corps auquel il est dû contient donc du C. On aurait donc les 2 réactions suivantes. L'une, la principale :

$$\text{(I)} \quad CO(NH^2)^2 + 6\,Br + 6\,NaOH = CO^2 + 2\,N + 6\,NaBr + 6\,H^2O$$

et l'autre, secondaire :

$$\text{(II)} \quad CO(NH^2)^2 + 3\,Br + 4\,NaOH = CNONa + N + 2\,NaBr + 4\,H^2O$$

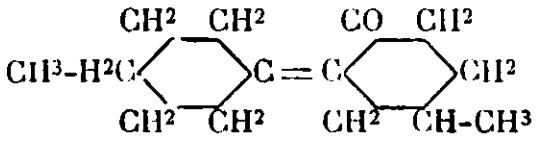
qui ont lieu simultanément. Le déficit, calculé en urée suivant (1) donnera, déduit de CO^2, un nombre double de celui que fourniront N et Br, particularité observée par l'auteur. R. FABRE.

Sur l'oxydation de la benzaldoxime; **J. BOUGAULT** et **P. ROBIN** (*C. R.*. t. **169**, p. 341; 10.1919). — L'act. de I et CO^3Na^2 sur la benzaldoxime est très complexe; elle fournit, outre $C^6H^5CO^2H$, du peroxyde de benzaldoxime, $C^6H^5.C\begin{matrix}H\\NO\end{matrix}.\begin{matrix}H\\ON\end{matrix}C.C^6H^5$; (35 0/0); de la benzoylbenzaldoxime, $C^6H^5.CH.NO.CO.C^6H^5$ (4 à 6 0/0); et de la dibenzényloxoazoxime, $C^6H^5.C\begin{matrix}NO\\N\\\|\\O\end{matrix}C.C^6H^5$, (15 à 20 0/0). R. FABRE.

Sur le peroxyde de benzaldoxime; **P. ROBIN** (*C. R.*, t. **169**, p. 695; 10.1919). — La benzaldoxime oxydée par $(I + CO^3Na^2)$ donne une proport. notable de peroxyde $C^6H^5.C\begin{matrix}H\\NO\end{matrix}.\begin{matrix}H\\ON\end{matrix}C.C^6H^5$, déc. par ébull. dans C^6H^6 en $C^6H^5.C\begin{matrix}H\\NOH\end{matrix}$ et dibenzényloxoazoxime : $C^6H^5.C\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}C.C^6H^5$. L'oxydation du peroxyde par $(I + CO^3Na^2)$ produit la dibenzényloxoazoxime et ses prod. de dédoublement. R. FABRE.

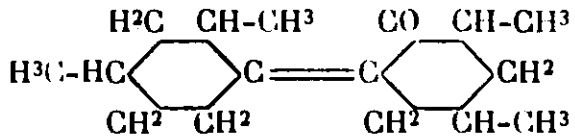
Sur la constitution de la dypnopinacone et de ses dérivés (3e mémoire); **M. DELACRE** (*Ann. de Chim.* (9), t. **11**, p. 150-178; 9 et 10.1919).

Sur quelques nouvelles cétones bicycliques; **M. GODCHOT** et **F. TABOURY** (*C. R.*, t. **169**, p. 1168; 12.1919). — Cétones bicycliques prép. par le procédé des auteurs, au moyen d'hydrure de Ca comme agent de condensation *Paraméthylcyclohexylidène-paraméthylcyclohexanone* :



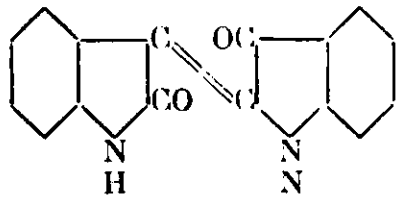
prép. par action d'hydrure de Ca sur la paraméthylcyclohexanone. Très bon rendt. Liquide à odeur mentholée; $Eb_{50} = 185°$, $D_{16} = 0,9659$, $n_D^{16} = 1,4968$, R. M. = 62,37, F. de son oxime 155°. *Paraméthylcyclohexyl-paraméthylcyclohexanone* $C^7H^{13}-C^7H^{11}O$, par hydrogénation de la précédente par le proc. de Vavon. Liquide $Eb_{50} = 170-175°$, $D_{24} = 0,947$, $n_D^{24} = 1,4852$, R. M. = 62,90. F. de son oxime 123-124°. *Orthométhylcyclohexylidène-orthométhyl-*

cyclohexanone $C^7H^{12}.C^7H^{10}O$. Liquide mentholé $Eb_{40} = 175°$, $D_{12} = 0,9926$, $n_D^{12} = 1,500$, R. M. = 61,66, Eb. de son oxime 160-165°. F. de sa semicarbazone 177-178°. *Orthométhylcyclohexyl-orthométhylcyclohexanone* $C^7H^{13}.C^7H^{11}O$. Liquide incolore provenant de l'hydrogénation de la cétone préc., $Eb_{35} = 166$-$169°$, $D_{12} = 0,9748$, $n_D^{12} = 1,4974$, R. M. = 62,49. *Orthométhylcyclohexyl-orthométhylcyclohexanol* $C^7H^{13}.C^7H^{12}OH$. Par hydrogénation par Na et C^2H^6O des cétones corresp. $Eb_{40} = 165$-$168°$, $D_{13} = 0,973$, $n_D^{13} = 1,5034$, R. M. = 63,84, F. de son allophanate 223°. *Diméthylcyclohexylidène-diméthylcyclohexanone* :



Par action de l'hydrure de Ca sur la diméthylcyclohexanone (1.3.4), $Eb_{40} = 184$-$185°$, $D_{19} = 0,956$, $n_D^{19} = 1,493$, R. M. = 71,13. *Diméthylcyclohexyl-diméthylcyclohexanol* $C^8H^{15}.C^8H^{14}OH$, $Eb_{40} = 188$-$191°$, $D_{16} = 0,945$, $n_D^{16} = 1,496$, R. M. = 73,06, F. de son allophanate = 232°. R. FABRE.

Sur les indirubines; J. MARTINET (*C. R.*, t. **169**, p. 183; 7.1919). — L'indirubine de formule :



(voir *Bull.* (4), t. **15**, p. 329) est le premier type d'une série de corps qu'on prépare facilement en projetant dans une sol. acétique d'isatine ou d'isatine substituée, chauffée au B.-M., la masse fondue technique de phénylglycine. En 5 minutes, la sol. violette abandonne des crist. d'indirubine substituée. L'auteur a prép. ainsi un certain nombre d'indirubines. Ce sont de fines aiguilles violettes, brillantes, peu sol. solv. usuels. Ces colorants donnent, avec les hydrosulfites en milieu alcalin, des cuves jaune pâle teignant facilement la laine et la soie, mais mal le coton. Sol. à froid dans SO^4H^2 à 66 Bé; ces sol. ac. au B.-M., deviennent rouge violacé, et donnent de nouveaux colorants teignant les fibres animales comme la substance mère. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 40. — Étude physico-chimique des mélanges d'eau, d'aldéhyde et de paraldéhyde; par MM. Paul PASCAL et DUPUY (1).

(31.3.1918)

PREMIÈRE PARTIE. — *Analyse thermique du binaire (eau-paraldéhyde).*

Un mélange d'eau et de paraldéhyde se sépare généralement en deux couches : l'une, très riche en paraldéhyde, qui surnage; l'autre, riche en eau, qui reste à la partie inférieure.

Nous nous proposons dans ce qui suit de préciser les conditions de cet équilibre et de voir comment il est influencé par la présence d'une petite quantité d'aldéhyde ou d'acide sulfurique; ces derniers systèmes présentent en effet un certain intérêt industriel.

La paraldéhyde employée à ces recherches avait été séchée, puis cristallisée plusieurs fois jusqu'à point de fusion constant (12°,4 environ au thermomètre à mercure); elle contenait si peu d'aldéhyde au moment de l'emploi qu'elle colorait à peine le réactif de Schiff.

L'étude de la solubilité réciproque de l'eau et de la paraldéhyde a été faite en partant de mélanges de titre connu, contenant soit un excès d'eau (95 à 85 0/0), soit un grand excès de paraldéhyde (97 à 99 0/0). Par des refroidissements ou des réchauffements lents, combinés avec une agitation énergique, on déterminait avec une erreur de 0°,5 au plus la température d'apparition ou de disparition du trouble dû à la séparation du mélange en deux phases distinctes.

Quand cette température dépassait 50°, il était nécessaire de renouveler le mélange à chaque détermination, pour éviter la

(1) Ce mémoire était inclus dans le pli cacheté n° 225, déposé le 31 mars 1918.

production d'une petite quantité d'aldéhyde au cours des essais. Cette dépolymérisation du produit initial a l'inconvénient de faire traîner la formation du trouble et d'en modifier nettement la température moyenne d'apparition ou de disparition.

I. *Solubilité de la paraldéhyde liquide dans l'eau.*

En opérant avec des mélanges contenant un excès d'eau, nous avons obtenu les températures θ suivantes d'apparition et de disparition du trouble.

Concentrations (1) en paraldéhyde.	θ.	Concentrations (1) en paraldéhyde.	θ.
13.25 %	8°5	9.10 %	27°0
12.15	11,5	7.65	40,0
12.30	12,0	7.45	42,5
11.90	13,5	6.00	68,0
11.20	17,0	5.80	75,0

On peut alors tracer la courbe de solubilité dans l'eau de la paraldéhyde liquide (figure 1, partie gauche). Elle montre nettement que cette solubilité décroît quand la température s'élève.

Quand on refroidit une solution saturée en présence d'un petit excès de paraldéhyde, on observe que si l'on peut maintenir cette dernière en surfusion, il se produit vers —2° une prise en masse du liquide, qui se trouve envahi par des cristaux de glace; à ce moment le liquide saturé qui cristallise contient environ 15 0/0 de paraldéhyde. C'est au point figuratif correspondant que vient se raccorder la courbe de solidification des solutions diluées en paraldéhyde (voir fig. 1), ou, si l'on veut, la courbe de solubilité de la glace dans la paraldéhyde aqueuse; nous en avons déterminé directement deux points par la cryoscopie, savoir :

Concentrations (1) en paraldéhyde.	Températures de congélation.
9.37 %	— 1°53
13.10	— 1,99

Comme nous allons d'ailleurs le voir bientôt, une partie des deux courbes précédentes, au voisinage de leur point d'intersection, correspond à des équilibres instables.

(1) Rapportées à 100 grammes de solution.

II. *Solubilité de l'eau dans la paraldéhyde.*

Dans le cas des mélanges contenant un très grand excès de paraldéhyde, les températures d'apparition ou de disparition du trouble sont les suivantes :

Concentrations en eau.	Températures.	Concentrations en eau.	Températures.
3.50 %	85°0	1.05 %	19°0
2.45	63,0	0.95	14,5
1.75	46,0	0.90	10,5
1.30	28,5	0.80	6,5

les points sont représentés sur la figure 1 (partie droite).

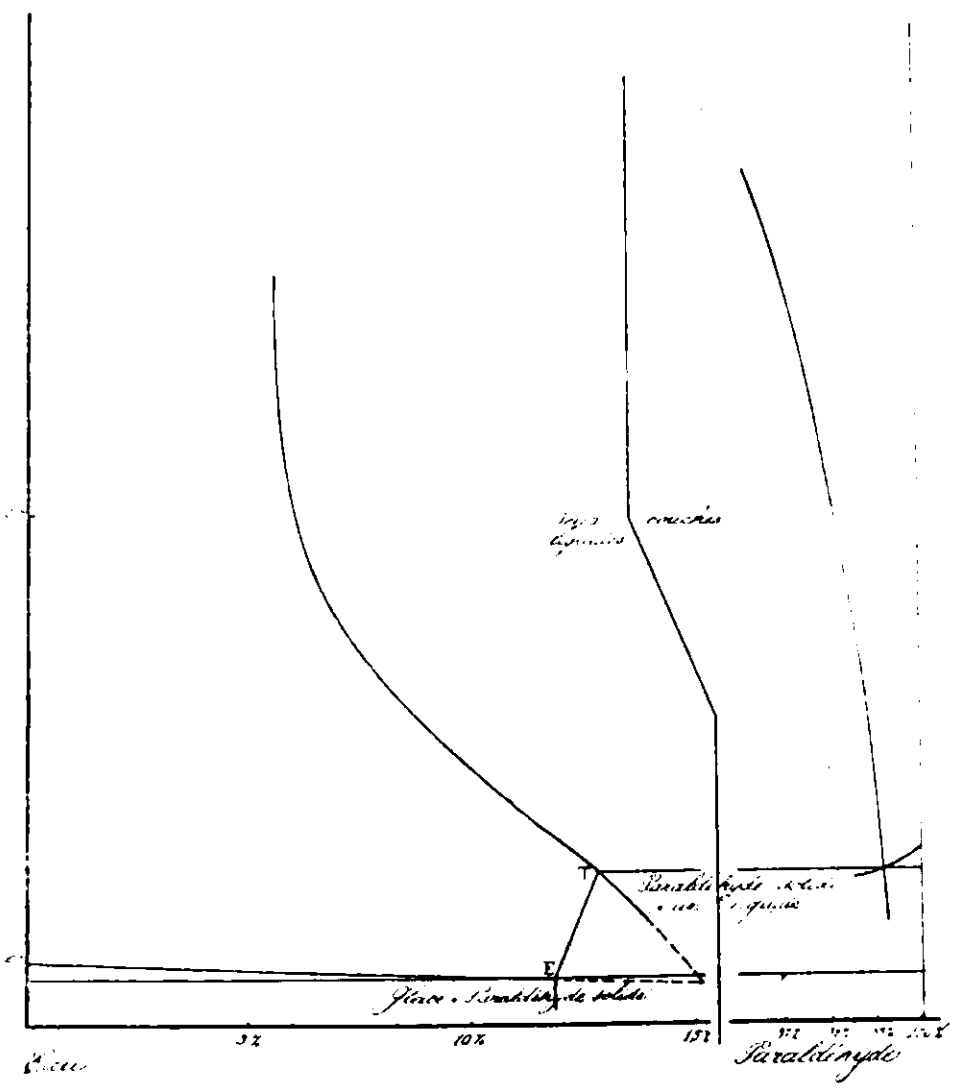


Fig. 1.

On voit donc ici que l'eau est plus soluble à chaud qu'à froid dans la paraldéhyde.

Au-dessous de 10° on ne peut observer la solubilité de l'eau dans la paraldéhyde qu'à la condition de maintenir en surfusion le mélange, en cessant toute agitation.

Généralement, au cours des expériences, la solidification des gouttelettes aqueuses, puis de toute la masse, se produit brusquement, et la température remonte à 10°; une partie de la courbe de solubilité précédente correspond donc encore à des équilibres instables.

D'ailleurs la cryoscopie de l'eau dans la paraldéhyde donne les points de congélation suivants :

Concentrations en eau.	θ.
0.635 %	10°28
1.15	9,78

La courbe correspondante vient couper la courbe de solubilité précédente en un point correspondant à 0,88 0/0 d'eau dissoute, pour la température de 10°,02.

Cette température de 10° est le point de congélation de la paraldéhyde humide; c'est celle que donnent presque tous les ouvrages de chimie, sans référence, pour la paraldéhyde elle-même. On ne peut plus observer au-dessous, au moins à l'état d'équilibre stable, la coexistence de deux phases liquides dans les mélanges d'eau et de paraldéhyde.

III. *Solubilité de la paraldéhyde solide dans l'eau.*

A cette température de 10°,02 correspond, sur la courbe de solubilité de la paraldéhyde dans l'eau, une concentration de 12,8 0/0; il fallait donc s'attendre à voir partir de ce point de transition T une nouvelle courbe représentant la solubilité dans l'eau de la paraldéhyde solide, et aboutissant sur la courbe de solubilité de la glace à un eutectique (glace-paraldéhyde). Nous avons trouvé dans cet ordre d'idées les conditions d'équilibre suivantes :

Concentrations en paraldéhyde.	Températures.
12.70 %	9°5
12.45	6,0
12.27	≤5,0

Le point eutectique annoncé E correspond à 11,8 0/0 de paraldéhyde, pour la température de 1°,71 (fig. 1).

La solubilité de la paraldéhyde solide va donc en croissant avec la température, de telle sorte que si l'on fait abstraction de l'état physique du composé organique, la paraldéhyde présente un maximum de solubilité dans l'eau, à la température de 10°, qui permet la formation d'une solution à 12,8 0/0.

Sans qu'il soit besoin d'insister davantage sur les conclusions à tirer du diagramme total, on possède donc maintenant toutes les caractéristiques de l'équilibre dans les mélanges d'eau et de paraldéhyde; les deux courbes de solubilité de l'eau et de la paraldéhyde liquide donnent en particulier la composition des deux couches liquides en équilibre, dans un large intervalle de température.

IV. *Solubilité de la paraldéhyde dans l'acide sulfurique dilué.*

L'acide sulfurique dilué, mis au contact de la paraldéhyde, se comporte à peu près comme l'eau, une portion extrêmement faible de l'acide passe dans la paraldéhyde, et, si l'on a soin d'opérer rapidement les essais, en réduisant la masse du liquide à réchauffer ou à refroidir, on peut, au-dessous de 40°, éviter à peu près complètement la dépolymérisation.

On trouve alors pour la solubilité de la paraldéhyde dans un acide sulfurique initialement à 5,15 0/0.

Températures.	Concentrations en paraldéhyde.	Températures.	Concentrations en paraldéhyde.
13°0	10.70 %	21°	8.45 %
13,5	10.50	28	7.95
16,0	10.10	32	7.50
19,5	9.55	40	6.95
20,0	9.05	52	6.15

La solubilité de la paraldéhyde dans l'eau acidulée est donc moins forte que dans l'eau pure, au-dessous de 35°; elle décroît encore quand la température s'élève.

Il n'a pas été possible d'avoir de résultats constants dans l'étude de la solubilité de l'eau acidulée dans la paraldéhyde. Cette solubilité est moins forte que celle de l'eau, et il semble qu'elle aille cette fois en décroissant quand la température s'élève, contrairement à ce qui se passait pour l'eau pure.

DEUXIÈME PARTIE. — *Coefficient de partage de l'aldéhyde entre la paraldéhyde et l'eau.*

Dans la fabrication industrielle de la paraldéhyde, on est conduit, à certains moments, à laisser en contact une couche de paraldéhyde et une couche d'eau pure ou acidulée, toutes deux souillées d'aldéhyde; c'est la répartition de ce dernier corps entre les deux couches qui va être rapidement étudiée.

Dans tout ce qui suit, nous désignerons par c_1 la concentration de l'aldéhyde, exprimée en grammes par litre, dans la couche surnageante riche en paraldéhyde; par c_2 la concentration dans la couche inférieure riche en eau.

I. — *Coefficients de partage entre la paraldéhyde et l'eau pure.*

	C_1.	C_2.	$K = C_1/C_2$.	K moyen.
$t = 12°$	0,62 1,10 1,95	2,00 3,20 5,70	0,320 0,340 0,344	0,385
$t = 20°$	1,15 1,20 2,30	3,15 3,20 5,30	0,365 0,375 0,434	0,391
$t = 40°$	1,43 1,70 2,90	2,35 2,90 4,60	0,608 0,586 0,630	0,608

II. — *Coefficients de partage entre la paraldéhyde et l'acide sulfurique à* 5 0/0.

	C_1.	C_2.	$K = C_1/C_2$.	K moyen.
$t = 12°$	1,87 3,45	5,39 8,60	0,340 0,400	0,370
$t = 20°$	7,70 7,90 8,03	12,60 14,10 13,97	0,620 0,550 0,570	0,580
$t = 40°$	19,90 19,91 19,91	19,60 19,03 19,14	1,015 1,050 1,040	1,030

III. — *Coefficients de partage entre la paraldéhyde et l'acide sulfurique à* 10 0/0.

	C_1.	C_2.	$K = C_1/C_2$.	K moyen.
$t = 12°$	2,31 3,55	6,05 9,10	0,380 0,390	0,385
$t = 20°$	8,30 8,35	11,66 12,15	0,710 0,680	0,695
$t = 40°$	20,02 20,02	12,87 15,30	1,550 1,300	1,425

Ces deux quantités ont été chaque fois déterminées par titrage direct après une mise en contact des deux phases réalisée de façon parfaite grâce à une violente agitation entretenue mécaniquement pendant plusieurs heures, à température constante. Les résultats précédents ont été obtenus aux températures de 12°, 20° et 40°.

Malgré la présence d'eau dans les deux phases du système, le rapport $k = \frac{c_1}{c_2}$ dépend peu de la concentration dans les limites où l'on a opéré; on peut en conclure encore que l'aldéhyde garde sensiblement le même poids moléculaire dans les deux couches.

On remarquera encore que la solubilité relative dans la paraldéhyde va en croissant avec la température, et qu'elle est rapidement diminuée dans l'eau par addition d'acide sulfurique, surtout à chaud.

TROISIÈME PARTIE. — *Etude densimétrique des mélanges précédents.*

Comme nous l'avons déjà signalé, c'est toujours la phase riche en paraldéhyde qui surnage dans les mélanges hétérogènes de paraldéhyde et d'eau pure, et *a fortiori* dans les mélanges contenant de l'acide sulfurique.

La dissolution de l'eau et de la paraldéhyde se fait avec une légère contraction, plus marquée dans le cas des liquides très aqueux, de sorte que, malgré sa densité initiale légèrement supérieure à celle de l'eau, la paraldéhyde en excès, devenue humide, surnage facilement sa solution saturée dans l'eau; c'est vers 20° que la différence des densités est le moins accentuée.

Voici quelques chiffres permettant de préciser les conditions d'équilibre :

	D^4_{12}.	D^4_{20}.	D^4_{40}.
Paraldéhyde pure.....	1,00058	0,9923	0,9673
Paraldéhyde saturée d'eau.....	1,00388	0,9955	0,9698
Eau saturée de paraldéhyde..	1,01158	1,0084	1,0045
SO^4H^2 à 5.15 0/0, saturé de para.....	1,03528	1.0310	1,0206
SO^4H^2 à 10.64 0/0, saturé de para....	1,06188	1,0578	1,0465
SO^4H^2 à 5.15 0/0, pur.....	1,0367	1,0325	1,0240
SO^4H^2 à 10.64 0/0, pur..	1,0680	1,0640	1,0540

L'addition ménagée d'aldéhyde au système ne fait qu'augmenter le contraste; elle abaisse la densité des mélanges riches en paraldéhyde et élève au contraire la densité des mélanges riches en eau.

C'est qu'en effet l'aldéhyde se dissout dans l'eau avec contraction marquée, tandis que son addition à la paraldéhyde donne toujours lieu à une légère dilatation.

En déterminant les densités des mélanges d'eau et d'aldéhyde à la balance de Mohr, aux températures de 4° et 20°, nous avons obtenu les chiffres suivants :

Densité des mélanges d'eau et d'aldéhyde.

gr. d'aldéhyde dans 100 cc. (20°).	gr. d'aldéhyde dans 100 gr.	D^4_4.	D^4_{20}.	gr. d'aldéhyde dans 100 cc.	gr. d'aldéhyde dans 100 gr.	D^4_4.	D^4_{20}.
5,4	5,4	1,0038	0,9996	41,2	42,1	»	0,9791
7,4	7,4	1,0060	1,0006	43,0	43,9	1,0224	»
9,9	9,9	1,0093	1,0021	45,0	46,0	1,0192	»
17,9	17,2	»	1,0013	56,6	60,1	0,9869	»
22,3	22,2	»	1,0038	56,9	60,4	»	0,9240
22,7	22,6	1.0214	»	69,0	86,7	0,8430	0,7892
26,6	26,5	»	1,0026	71,2	90,2	»	»
27,7	27,5	1,0251	»	71,8	91,0	0,8080	0,7865
30,5	30,2	1,0262	»	72,3	91,9	0,8014	»
38,6	39,2	»	0,9846	74,8	95,5	»	0,7831

Densité des mélanges de paraldéhyde et d'aldéhyde.

gr. d'aldéhyde dans 100 cc.	gr. d'aldéhyde pour 100 gr.	D_{20}^{4}.
0	0	0,9943
5,4	5,52	0,9771
13,0	13,59	0,9561
20,5	21,99	0,9322
34,3	38,75	0,8877
45,0	52,39	0,8589
53,2	64,00	0,8312
74,8	95,52	0,7831

La figure 2 (courbes 1 et 2) donne la variation de la densité avec la concentration et les températures; il y a un maximum de densité très marqué, surtout aux basses températures, et qui se déplace

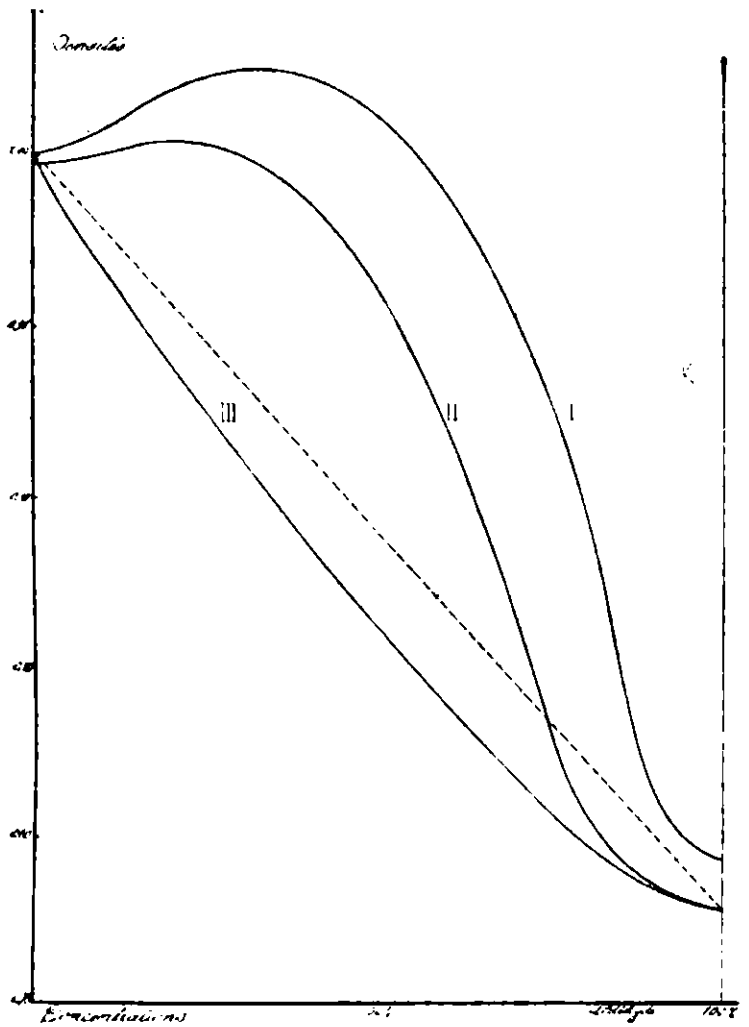


Fig. 2.

vers les solutions riches en aldéhyde quand la température s'abaisse.

Miss Homfray (*Transactions*, t. **87**, p. 1430-1905) l'avait déjà signalé à la température moyenne de 19°, en coïncidence avec le nôtre, mais elle donne pour les solutions riches en aldéhyde des densités très nettement supérieures.

Nous tenons à faire remarquer à ce sujet que nos mélanges ont été effectués en évitant tout échauffement, que la composition en a été déterminée par l'analyse, au contraire de la technique du physicien anglais, qui mesurait l'augmentation de poids d'une certaine masse d'eau à laquelle il ajoutait sans précaution de l'aldéhyde, s'exposant ainsi à des évaporations et à des polymérisations.

Sur la figure 2, on remarquera enfin que les densités des mélanges de paraldéhyde et d'aldéhyde ne présentent pas de maximum, mais une déviation notable de la loi d'additivité dans le sens d'une dilatation au moment du mélange (*voir* courbe **3**).

N° 41. — Action de l'acide nitreux sur les indicateurs colorés; par MM. C. MATIGNON et G. GIRE.

(20.2.1920).

Dans une note précédente (1) il a été montré que la chaleur de neutralisation de l'acide azoteux était voisine de $11^{cal},1$.

$$NO^2H \text{ diss.} + NaOH = NO^2Na \text{ diss.} + H^2O + 11^{Cal},1$$

Elle est donc du même ordre de grandeur que la chaleur de neutralisation de la seconde fonction acide phosphorique et rend par conséquent comparable la force de ces deux acides.

Il devait en résulter une différenciation possible entre les deux acides azotique et azoteux en présence de certains réactifs colorés et par conséquent une méthode simple d'analyse d'un mélange nitreux et nitrique par un dosage alcalimétrique.

Nous avons donc étudié systématiquement l'action comparée des acides nitreux et nitrique sur les divers indicateurs.

Les essais ont été faits en utilisant deux solutions étendues, l'une d'acide nitrique, l'autre d'azotite de soude; en mêlant ces deux solutions, on obtient un liquide contenant à la fois les acides nitrique et nitreux, car la solution nitrique est plus concentrée que la solution d'azotite. Dans chaque cas on opère en mêlant, au

(1) C. Matignon et G. Marchal, *C. R.*, 1920, t. 170, p. 282.

moment même de l'essai, 5 cc. de solution nitrique et 5 cc. de solution nitrite.

Le dosage acidimétrique effectué avec une solution de soude N/10, en présence de phtaléine de phénol, a donné les résultats suivants :

	cc
5 cc. sol. NO^3H	10,43 NaOH N/10
5 cc. sol. NO^3H + 5 cc. sol. NO^2Na.....	10,43 —

Le déplacement de l'acide nitreux par une quantité équivalente d'acide nitrique, ne modifie pas l'acidité en présence de la phtaléine de phénol. Ce réactif caractérise donc de la même façon les deux fonctions nitrique et nitreuse.

Étude du mélange nitreux-nitrique soumis aux essais. — Le mélange nitreux-nitrique formé par 5 cc. d'acide nitrique et 5 cc. de nitrite alcalin, est traité par 10 cc. d'une solution d'eau oxygénée; après oxydation, il reste un excès d'eau oxygénée correspondant à $6^{cc},05$ de permanganate de potasse N/5. Les 10 cc. d'eau oxygénée décomposent $13^{cc},2$ de la même solution de MnO^4K.

On en déduit que la quantité d'acide nitreux contenu dans les 10 cc. du mélange d'essai correspond à $3^{cc},57$ de soude N/10 et, par suite, l'acide nitrique libre équivaut à $6^{cc},86$ de soude N/10.

Un indicateur qui ne caractériserait que l'acide nitrique devrait neutraliser les 10 cc. du mélange avec $6^{cc},86$ de soude; un indicateur caractérisant simultanément les deux acides exigera $10^{cc},43$ de soude.

On a pris soin également d'effectuer comparativement le tirage d'une même solution chlorhydrique avec chaque indicateur.

Hélianthine. — L'hélianthine est détruite par l'acide nitreux, on ne peut l'utiliser.

Phtaléine de phénol :

	cc
10 cc. HCl	10,025 NaOH/10
10 cc. mélange	10,43 —

Teinture de cochenille :

	cc
10 cc. HCl	9,85 NaOH/10
10 cc. mélange	10,34 —

Lacmoïde. — Solution alcoolique à 0.2 0/0 :

	cc
10 cc. HCl	16,04 NaOH/10
10 cc. mélange	10,39 —

Salicylate ferri-sodique. — Réactif de J. Wolff (1) :

	cc	
10 cc. HCl.....	10,04	NaOH/10
10 cc. mélange.....	10,39	—

Par la neutralisation de l'acide nitrique, la teinte se modifie progressivement, elle passe du violet au rouge, d'une façon peu nette, elle continue d'ailleurs à se modifier pour subir un passage net au jaune lors de la neutralisation totale. Ce réactif différencie donc les deux acides, mais avec un virage progressif qui en rend l'application impossible pour un dosage précis.

Paranitrophénol. — Solution aqueuse à 1/1000 :

	cc	
10 cc. HCl.....	9,99	NaOH/10
10 cc. mélange.....	10,39	—

Orangé naphtol-α et *galléine.* — Solutions aqueuses à 1/1000. Ces deux réactifs sont détruits par l'acide nitreux.

Brésiline. — Solution aqueuse à 1/1000 :

	cc	
10 cc. HCl.....	10,04	NaOH/10
10 cc. mélange.....	10,39	—

Iodéosine. — Solution très diluée dans l'éther :

	cc	
10 cc. HCl.....	9,88	NaOH/10
10 cc. mélange.....	10,29	—

Tous les réactifs essayés caractérisent simultanément les acides nitreux et nitrique, sauf le salicylate ferrico-sodique, mais le virage de ce dernier est trop peu net pour être utilisé.

L'action d'un certain nombre des réactifs colorés précédents sur l'acide phosphorique n'est pas connue, nous avons examiné cette action en vue de la comparaison do la deuxième fonction acide phosphorique avec celle de l'acide nitreux.

La cochenille, la lacmoïde, le paranitrophénol, la galléine, l'iodéosine n'indiquent que la première fonction acide, comme le méthylorange, alors que l'orangé naphtol α se comporte comme la phtaléine et accuse les deux premières fonctions acides.

L'acide nitreux, contrairement aux conclusions qui se dégageaient de sa chaleur de neutralisation est donc un acide plus fort que la deuxième fonction acide de l'acide phosphorique, son acidité

(1) C. R., t. 130, p. 1128, 1900.

est mise en évidence par la cochenille, la lacmoïde, le paranitrophénol, l'iodéosine qui ignorent la deuxième fonction acide phosphorique.

En vue d'éclaircir ce désaccord, nous avons prié M. Bonis, de vouloir bien étudier, par la conductibilité électrique, le déplacement progressif de l'acide nitreux par l'acide sulfurique, dans une solution d'azotite de soude étendue.

Les solutions saline et sulfurique contenaient respectivement $3^{gr},30$ de nitrite de soude et 49 gr. d'acide par litre.

L'opération fut réalisée dans le petit appareil classique employé pour le dosage des acides dans les vins (1).

La conductibilité spécifique étant définie par la relation :

$$X = \frac{a}{b}\,\frac{R}{X}$$

où $\frac{R}{K}$ est une quantité constante dépendant de l'appareil utilisé; $\frac{a}{b}$ le rapport des deux résistances introduites dans le pont de Wheastone pour l'équilibre; on a obtenu pour $\frac{a}{b}$ les valeurs suivantes :

cc. SO^4H^2.	$\frac{a}{b}$.	cc. SO^4H^2.	$\frac{a}{b}$.	cc. SO^4H^2.	$\frac{a}{b}$.
0,0	7346	1,1	7361	2,1	8622
0,1	7346	1,2	7391	2,2	8957
0,2	7346	1,3	7422	2,3	9399
0,3	7346	1,4	7483	2,4	9821
0,4	7346	1,5	7559	2,5	10330
0,5	7346	1,6	7637	2,6	10900
0,6	7346	1,7	7762		
0,7	7346	1,8	7811		
0,8	7346	1,9	8116		
0,9	7346	2,0	8349		
1,0	7346				

La quantité d'acide sulfurique nécessaire pour le déplacement total était de $2^{cc},39$.

La courbe de neutralisation progressive obtenue en utilisant les données précédentes caractérise un acide d'une force supérieure à celle de la deuxième fonction phosphorique.

(1) Bonis, La volumétrie physico-chimique appliquée à l'analyse des vins (*Annales des falsifications*, octobre 1913).

M. Dutoit, qui s'est spécialisé dans ces questions des conductibilités électriques et a établi avec ses élèves, toute une série de méthodes analytiques nouvelles basées sur la mesure des conductibilités, a bien voulu m'envoyer les constantes de dissociation de l'acide nitreux et de la deuxième fonction acide phosphorique.

Alors que ce dernier acide a une constante de dissociation égale à 1.9×10^{-7}, celle de l'acide nitreux atteint 6×10^{-4}. Ces nombres représentent les valeurs moyennes des constantes mesurées par différents auteurs et en particulier par les élèves de M. Dutoit.

La conductibilité, qui constitue une méthode d'ailleurs beaucoup plus sensible que la chaleur de neutralisation pour fixer la force d'un acide, indique donc l'acide nitreux comme un acide nettement plus fort que la deuxième fonction phosphorique, puisque le premier acide est environ 30 fois plus dissocié que le second. Ce classement des acidités est en parfait accord avec le résultat de nos études précédentes.

N° 42. — Sur la production de l'acide éthylarsinique, par MM. Amand VALEUR et Raymond DELABY.

(18.2.1920.)

Au cours de recherches sur les composés organiques arsenicaux, nous avons été amenés à examiner les procédés employés jusqu'ici pour l'obtention de l'acide éthylarsinique ou de ses sels.

Les premières indications peu précises relatives à cet acide remontent à 1860 : Cahours (1) rapporte que « l'iodure du cacodyle éthylique et le diiodure arsenmonométhyle perdent leur iode, en présence d'un excès d'oxyde d'argent, à la manière des composés méthylés correspondants et se transforment en des acides, cristallisables, qui présentent les analogies les plus frappantes avec l'acide cacodylique et l'acide arsenmonométhylique. »

Plus tard La Coste (2) le prépare en chauffant avec l'acide nitrique le chlorure d'éthylarsine, lui même obtenu dans l'action du chlorure d'arsenic sur le mercure-éthyle.

Nous avons préféré nous adresser à la méthode plus élégante indiquée en 1905 par Dehn (3). Cet auteur a fait une étude complète de la réaction de Meyer (4) (action de l'iodure de méthyle sur l'arsénite de sodium) et a montré qu'elle était susceptible

(1) Cahours, *C. R.*, 1860, t. 50, p. 1024.
(2) La Coste, *Lieb. Ann.*, 1881, t. 208, p. 34.
(3) Dehn, *Am. Chem. Journ.*, 1905, t. 33, p. 182.
(4) Meyer, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 1440.

d'être généralisée : l'appliquant au cas de la production de l'acide éthylarsinique, il fait réagir à la température ordinaire l'iodure d'éthyle sur une solution d'arsénite tripotassique en présence d'une quantité suffisante d'alcool pour que le mélange reste homogène. De temps à autre, dans une prise d'essai, il dose l'acide arsénieux non transformé et en déduit la quantité de cet acide qui est entrée en combinaison.

Dehn a obtenu les résultats suivants :

Après 1 heure.....	63.90 0/0	As^2O^3 transformé
Après 16 heures.....	67.65	—
Après 48 heures.....	70.30	—

Nous avons répété les essais de Dehn, et avons obtenu des résultats tellement différents que nous avons cru utile de reprendre l'étude complète de la réaction. Seulement, au lieu de nous borner à déterminer la quantité d'acide arsénieux transformée en éthylarsinate, nous avons également mesuré l'iode converti en iodure de potassium, de manière à nous rendre compte en même temps de la disparition de l'iodure d'éthyle conformément à la réaction :

$$C^2H^5I + As(OK)^3 = KI + C^2H^5AsO(OK)^2$$

Dans un litre d'eau distillée, on dissout 106 gr. d'anhydride arsénieux et 180 gr. de potasse pure. On verse cette solution dans un flacon de 3 litres et ajoute ensuite 166 gr. d'iodure d'éthyle, puis de l'alcool à 95° jusqu'à mélange homogène; le volume total est de 2000 cc. On abandonne la solution à la température du laboratoire. Les titrages ont été effectués de la manière suivante :

1° *Titrage de l'arsénite non transformé* : on prélève 10 cc. de la liqueur et l'on évapore à sec au bain-marie; on reprend le résidu par de l'eau, transvase dans un ballon jaugé de 100 cc., et neutralise en présence de phtaléine avec de l'acide sulfurique au 1/4. Après addition de 2 gr. de bicarbonate de sodium, on complète exactement à 100 cc.

On effectue alors le titrage à l'iode 0,1 N sur 10 cc. de cette solution (soit 1 cc. de liqueur mère).

2° *Titrage de l'iodure* : On prélève 10 cc. de la liqueur et l'on évapore à sec au bain-marie; le résidu repris par l'eau est transvasé dans un ballon jaugé de 100 cc., on complète ensuite à 100 cc. 10 cc. de cette solution (soit 1 cc. de liqueur mère) sont additionnés de 10 cc. de solution de nitrate d'argent 0,1 N, 5 cc. d'acide nitrique et quantité suffisante de solution d'alun de fer. On titre en retour au sulfocyanate.

Résultats.

	Après :				
	1 jour.	2 jours.	3 jours.	4 jours.	5 jours.
As^2O^3 0/0 transformé en éthylarsinate ...	27.2	37.3	41.9	45.7	47.6
C^2H^5I 0/0 disparu ...	62.1	84.7	90.4	94.2	97.9

Ainsi la transformation de l'arsénite de potassium en éthylarsinate est beaucoup moins rapide que ne l'indique Dehn. Elle s'arrête au 5e jour parce que tout l'iodure d'éthyle a disparu, constatation faite aussi par l'auteur américain « un état d'équilibre est produit quand tout l'iodure d'alcoyle est converti en éther et en acide monoalcoylarsinique ». D'après lui, 30 0/0 de l'iodure d'éthyle réagissent sur l'éthylate de potassium et 70 0/0 sur l'arsénite tripotassique.

Nous avons vérifié qu'en ajoutant de nouveau et à plusieurs reprises de l'iodure d'éthyle et une quantité correspondante de potasse de manière à se replacer dans les conditions initiales, on peut arriver à la transformation totale de l'arsénite en éthylarsinate; pratiquement, nous nous sommes arrêtés à 89 0/0. Le tableau ci-dessous résume nos déterminations.

Durée de contact en jours.	As^2O^3 0/0 transformé.	C^2H^5 0/0 disparu.
1	27.2	62.1
2	37.3	84.7
3	41.9	90.4
4	45.7	94.2
5	47.6	97.9
(Addition de 87 gr. C^2H^5I et 31 gr. KOH)..		
6	54.5	74.7
7	58.5	81.4
8	60.6	85.5
10	64.8	90.9
11	66.8	95.0
12	67.3	96.4
(Addition de 52 gr. C^2H^5I et 18 gr. KOH).		
15	76.1	91.8
18	78.7	96.4
(Addition de 34 gr. C^2H^5I et 12 gr. KOH).		
21	83.0	94.6
24	84.2	96.7
(Addition de 25 gr. C^2H^5I et 9 gr. KOH).		
27	87.0	93.0
31	89.0	97.5

Dehn a isolé l'acide éthylarsinique sous la forme de son sel de magnésium : la réaction entre l'iodure d'éthyle et l'arsénite étant terminée, il distille l'alcool puis acidule par l'acide chlorhydrique la solution résiduelle. Il se sépare le composé As^4O^6,KI. Après filtration, on élimine l'iode restant par le chlore et le filtrat final rendu ammoniacal est traité par la mixture magnésienne; 24 heures après on recueille l'arséniate ammoniacomagnésien et fait bouillir le filtrat. Au fur et à mesure que l'ammoniaque est éliminée, il se sépare de petites masses d'éthylarsinate de magnésium.

Comme nous nous proposions de préparer la dichloro-éthylarsine, nous avons opéré différemment.

La solution fut distillée au bain-marie pour éliminer l'éther et l'alcool, puis, après neutralisation exacte par l'acide sulfurique, traitée par le sulfate de méthyle pour éliminer l'iode ; cette élimination se fait parfaitement avec le réactif indiqué à la température du bain-marie. On ajoute alors au résidu 1 volume d'acide chlorhydrique et après essorage du sel formé, on fait passer dans le filtrat un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à refus. Il se sépare des gouttelettes huileuses qui se concrètent en un liquide jaune qu'il suffit de décanter et de rectifier dans le vide.

Le produit passait exactement à 43°5 sous 11 mm. ; fraichement distillé, c'est un liquide incolore extrêmement réfringent.

Le rendement calculé à partir de l'anhydride arsénieux introduit en réaction est de 78,4 0/0 : il est de 88 0/0 par rapport à la quantité d'anhydride transformé. La solution chlorhydrique séparée de dichloroéthylarsine retient en dissolution une certaine quantité de ce composé; nous n'avons pas tenté de l'enlever à l'aide d'un dissolvant.

L'analyse du produit a donné les chiffres suivants :

	Théorie.	Trouvé.
Cl 0/0	40.57	40.62
As 0/0	42.85	43.20

Etude de la réaction effectuée en milieu aqueux.

La réaction conduite en milieu alcoolique nous ayant montré qu'il y avait une consommation considérable d'iodure d'éthyle concourant à la formation d'oxyde d'éthyle, nous avons essayé de réaliser la réaction en l'absence d'alcool.

On a donc pris les mêmes quantités d'anhydride arsénieux, de potasse, d'eau et d'iodure d'éthyle et le mélange non homogène a été agité au tourniquet.

Le tableau suivant résume les résultats de nos déterminations :

Nombre d'heures d'agitation :								
30.	60.	90.	150.	210.	330.	410.	450.	600.
As^2O^3 0/0 transformé :								
9.0	17.8	27.6	46.8	64.5	78.0	85 0	87.4	90.2
C^2H^5I 0/0 disparu :								
14.1	23.8	32.7	52.4	67.3	82.3	90.7	95.0	99.2

La disparition de l'iodure d'éthyle est parallèle à la formation d'éthylarsinate. L'écart de 5 à 6 0/0 constant s'explique par le fait qu'une petite quantité d'iodure d'éthyle a été originairement saponifiée par l'alcalinité libre de la solution d'arsénite.

On peut prévoir que les résultats seraient encore meilleurs si l'on disposait d'un agitateur plus puissant et si, l'appareil étant muni d'un bon réfrigérant, on élevait légèrement la température ou si l'on opérait sous pression. En opérant en l'absence d'alcool, la réaction ne consomme donc que la quantité théorique d'iodure d'éthyle.

(Ecole Supérieure de Pharmacie.)

N° 43. — Contribution à la préparation de l'acide picrique. Influence du degré de sulfonation du phénol sur les rendements en trinitrophénol; par Maurice M. DOLL.

(17.2.1920.)

Ayant été amené au cours des premières années de la guerre à nous occuper de la fabrication de l'acide picrique et de l'amélioration des rendements obtenus jusqu'alors dans la pratique industrielle, nous avons, en partie sous l'inspiration et en collaboration avec M. G. Freyss, entrepris l'étude de la première phase de cette fabrication, c'est-à-dire la sulfonation du phénol, en nous proposant comme but spécifique de ces recherches d'élucider l'influence que pouvait avoir le degré de sulfonation du phénol sur les rendements en acide picrique dans la réaction de nitration.

Notre travail consistait donc à préparer des mélanges sulfonés dans lesquels l'état de sulfonation du phénol ou le nombre de groupements SO^3H introduits dans la molécule serait bien déterminé et de les soumettre ensuite à la nitration dans des conditions aussi voisines que possible.

D'une manière générale, on sait que la sulfonation est fonction

de la concentration des acides employés ainsi que de la température. En utilisant une même et suffisante quantité d'acide sulfurique qui fut choisie égale à 3 parties de SO^3 pour 1 partie de phénol (1), nous avons cherché à agir sur la concentration de l'acide dans des conditions de température sensiblement égales, pour obtenir à volonté les dérivés mono, di ou trisulfonés du phénol.

Le degré de sulfonation du phénol dans les mélanges était déterminé de la manière suivante par simple titration de l'acidité du produit de la réaction.

Soient P le poids de l'acide sulfurique mis en œuvre; p la proportion centésimale de SO_3 contenu en cet acide; p' la proportion centésimale de SO_3 trouvée par titration dans le mélange après sulfonation (SO^3 total); x le nombre de mol. de SO_3 qui se sont conjuguées avec 1 mol. de phénol.

En se rappelant que SO_3 conjugué perd la moitié de son acidité, on a l'équation :

$$x = \left[300 - \frac{p'(100 + P)}{100}\right] \frac{2 \,.\, 94}{100 \,.\, 80} = [300 - p'(100 + P)] \,.\, 0{,}0235$$

Il a été ainsi établi que pour obtenir le monosulfophénol il faut se servir d'acide d'une concentration supérieure à 55 0/0 de SO_3 et que la disulfonation n'a lieu qu'avec un acide titrant au moins 68,0 0/0 de SO^3, sous réserve d'avoir porté dans les 2 cas le produit sulfoné pendant 1/2 heure à la température de 120° quand on s'est servi d'acide ordinaire à 95 0/0 H^2SO^4 et pendant un temps beaucoup plus long si l'on s'est adressé à des acides faibles voisins de la richesse-limite que nous venons d'indiquer. En d'autres termes les acides résiduels doivent encore titrer au moins 55 0/0 SO^3 dans le premier cas et 68 0/0 dans le second.

Une fois obtenu des mélanges contenant des sulfophénols dont le degré de sulfonation variait de 1 à 2, nous les avons nitrés en nous plaçant toujours dans les mêmes conditions.

Le sulfo maintenu à 70-80° (ceci pour éviter la cristallisation des acides phénolpolysulfoniques) est ajouté au bain de nitration composé de :

Nitrate de sodium.....	300 gr.	Pour 100 gr.
Acide azotique 32°.....	450 gr.	de phénol.

(1) Le choix de 3 p. de SO^3 pour 1 de phénol n'est pas arbitraire. Il nous a été dicté par le souci de se rapprocher le plus possible des conditions de fabrication existantes. La réaction $C^6H^5OH + 3NaNO^3 + 3H^2SO^4 = C^6H^2OH(NO^2)^3 + 3NaHSO^4 + 3H^2O$ exige d'ailleurs 255 SO^3 0/0 de phénol.

et placé dans un ballon de verre disposé dans une caisse remplie de sciure de bois fonctionnant comme calorifuge. Le coulage dure de 1 h. 1/2 à 2 heures et la température montait à 115-120°. Quand elle a tendance à s'élever d'avantage on ralentit la vitesse d'écoulement du sulfo. Après avoir laissé reposer pendant 10 heures le produit de la réaction, on chasse les vapeurs nitreuses par insufflation d'air, dilue avec 1000 cc. d'eau, essore et lave sur filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par addition d'une solution de picrate de baryum. L'acide picrique lavé est ensuite séché au bain-marie jusqu'à constance de poids.

Les résultats obtenus ont démontré d'une manière très nette que, toutes choses égales d'ailleurs, le rendement en trinitrophénol augmente régulièrement lorsque croit le degré de sulfonation du phénol.

Essai 1. — Sulfo : 200 gr. de phénol sont ajoutés à 288 gr. d'acide sulfurique monohydraté. Il y a transformation intégrale en dérivé monosulfoné. On ajoute ensuite 664 gr. d'acide à 55 0/0 SO^3. Total de SO^3 mis en œuvre : 300 gr. Rendement : 320 gr. d'acide picrique.

Essai 2. — Sulfo : 200 gr. de phénol + 765 gr. d'acide à 78,4 0/0 SO^3. Degré de sulfonation : 1,45. Rendement : 363 gr.

Essai 3. — Sulfo : 200 gr. de phénol + 288 gr. acide monohydraté + 428 gr. d'acide à 85,25 0/0 SO^3 Degré de sulfonation : 1,96. Rendement 390 gr.

Essai 4. — Sulfo : 200 gr. de phénol + 288 gr. acide monohydraté + 428 gr. d'acide à 85,25 0/0 SO^3. Degré de sulfonation : 1,96. Rendement 388 gr.

L'acide picrique entraîné dans les eaux de lavage a été négligé.

Au cours des nombreux essais de nitration que nous avons effectués, nous avons été amenés à faire certaines observations que nous venons de voir confirmées dans une récente et fort intéressante publication de MM. Marqueyrol et Loriette. De même que ces chimistes, sans toutefois avoir cherché à en établir les raisons intimes, nous nous sommes rendu compte qu'il est de la plus grande importance que la nitration soit menée d'une manière très lente et que les rendements en acide picrique sont d'autant plus élevés que les produits de la réaction sont maintenus plus longtemps à une température voisine de celle atteinte pendant l'opération de nitration elle-même.

Essai 5. — Proportions de l'essai 4. Soufflage effectué 1 heure après la fin de la nitration. Rendement : 378 gr.

Essai 6. — Proportions de l'essai 4. Soufflage effectué 1 heure

après la fin de la nitration; mais retiré le ballon après nitration de sou enveloppe isolante et refroidi par un courant d'eau froide. Rendement : 354 gr.

Ces résultats se sont pleinement confirmés ensuite dans la pratique industrielle, et personnellement nous avons eu mainte fois l'occasion de constater dans la fabrication les effets néfastes au point de vue des rendements d'une nitration menée trop précipitamment, d'un soufflage intempestif et en général de toute cause amenant un refroidissement relativement trop rapide des produits de la réaction.

Trisulfonation du phénol.

Tandis que la mono et la di-sulfonation de la molécule phénolique s'effectuent sans difficulté avec des acides sulfuriques ordinaires, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit d'y introduire un troisième groupement sulfonique. L'unique indication à ce sujet que nous avons trouvée dans la littérature chimique est due à Senhofer (*Ann.*, t. **170**, p. **110**) et mentionne comme mode de formation de l'acide phénoltrisulfonique le chauffage du phénol avec un très grand excès d'acide sulfurique concentré additionné de pentoxyde de phosphore à 180°.

En procédant comme pour les dérivés sulfonés inférieurs nous avons trouvé que la trisulfonation n'est possible qu'à condition de se servir d'un acide d'une concentration supérieure à 81,6 0/0 SO^3, c'est-à-dire au titre de l'acide monohydraté.

100 gr. de phénol sont monosulfonés avec 144 gr. d'acide monohydraté, puis traités par 214 gr. d'acide à 85,25 0/0 SO^3. A ce moment, comme nous l'avons vu, le degré de sulfonation est sensiblement égal à 2. Après refroidissement à peu près complet on ajoute lentement 327 gr. d'acide à 93,2 0/0 SO^3. La température monte à 110°. On l'a porte à 120° pendant 1/2 heure et laisse refroidir.

Soit S le total de SO^3 mis en œuvre; x le nombre de mol. de SO^3 conjuguées avec 100 gr. de phénol, on a la relation :

$$x = \left[S - \frac{p'(100 + P)}{100}\right] . 0,0235$$

dans laquelle :

$$S = 605; \qquad P = 685$$

On trouve $x = 2,97$. La trisulfonation est donc sensiblement quantitative. Le titre de l'acide résiduel est de 81,38 0/0 SO^3.

Le sulfo contenant l'acide phénoltrisulfonique cristallise avec la plus grande facilité.

Nitration.

Essai 7. — Le bain de nitration est composé de :

Nitrate de sodium.....	600 gr.	Pour 200 gr. de phénol.
Acide azotique 32°.....	900 gr.	
Eau.....	610	

Cette quantité d'eau a été ajoutée dans le but d'opérer dans des conditions de dilution approximativement identiques à celles dans la nitration des disulfophénols. On la laisse couler dans le bain en même temps que le sulfo.

La réaction s'amorce difficilement. Il faut ajouter au moins 40 0/0 du sulfo avant que la température n'atteigne 80°. Celle-ci monte ensuite rapidement et le coulage doit s'effectuer très lentement (env. 3 heures).

Il ne se dégage presque pas de vapeurs nitreuses. Rendement : 422 gr. d'acide nitrique.

Essai 8. — Identique au précédent. Rendement : 420 gr.

MM. Marqueyrol et Loriette ont établi que le déficit, par rapport au rendement théorique, est surtout dû à la non-transformation en acide picrique d'une certaine quantité d'acides dinitrosulfoniques. Des résultats de nos propres expériences nous croyons pouvoir déduire en outre que l'augmentation de rendement obtenu avec des sulfo dont le degré de sulfonation va en croissant, semble devoir être attribué à la relation directe entre la solidité de la molécule phénolique vis à-vis des agents d'oxydation et le nombre de groupes sulfoniques qui y ont été introduits.

Nancy, août 1915-mai 1916.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur la dilatation des alliages cuivre-antimoine ; P. BRAESCO (*C. R.*, t. **170**, p. 103, 1.1920). — Au point de vue du coef. moyen de dilatation entre 100° et 300°, la différ. entre les alliages trempés et recuits est assez faible ; certains alliages contenant entre 4 et 50 0/0 de Sb, présentent, à une certaine T, un accroissement de V. considérable, le maximum ayant lieu pour 38,6 0/0 Sb, soit Cu^3Sb. Les courbes de dilatation n'indiquent pas l'existence d'un comp. défini Cu^3Sb.

R. FABRE.

Étude des figures de déshydratation à la surface des cristaux; Chr. GAUDEFROY (*Bull. soc. min.*, t. **42**, p. 284-380; 4.1919; 30.3.1920). — Dans ce mémoire (thèse en Sorbonne), l'auteur décrit avec nombreux détails et dessins à l'appui, les figures de déshydratation par la chaleur, en surface et en profondeur, d'un grand nombre de sels cristallisés : gypse, sulfates simples et doubles de la série magnésienne, dithionates, ferrocyanures, oxalates, tartrates, borax, etc. L. BOURGEOIS.

Sur la polarisation dans les solutions de fer ; W. A. NOYES (*C. R.*, t. 170, p. 177 ; 1.1920). — Etude de la polarisation anodique et de la polarisation cathodique dans une sol. de SO^4Fe à différentes T. On sait que l'équation $Ep = A\log_{10}I, + B$, s'applique en général, pour le potentiel d'une électrode traversée par un c^t, le coeff. A étant donné par l'équation de Nernst : $A = \frac{0,0002T}{m_1 n_1}$, où m_1 = ordre de la réaction, et n_1 = la valence. En sol. ac., la polarisation est négligeable pour l'anode, et > qu'en sol. neutre à la cathode, et varie très peu avec D. de c^t. Après neutralisation, elle devient normale au bout de plusieurs heures. La form. de Nernst, en résumé, ne s'applique pas à la polarisation des sol. ferreuses, mais indique des val. pptionnelles aux val. expérimentales (le coef. A étant à peu près 10 fois plus grand). R. FABRE.

Tension de polarisation et constitution des complexes cobaltiques; N. R. DHAR et **G. URBAIN** (*C. R.*, t. 170, p. 106; 1.1920). — La tension de polarisation d'un sel complexe ne dépend pas exclusivement de la constitution de l'ion complexe, mais aussi de la nature de l'ion de signe contraire qui l'accompagne. La substitution de H^2O à NH^3 donne des résultats variables suivant les séries. La substitution d'un halogène relève de la valeur de la tension, qui est rabaissée dans le cas de NO^2, et de CO^3. Si on remplace Cl par (OH) il y a relèvement net, qu'on peut rapprocher de ce que les comp. cobaltiques ne sont stables qu'en milieu alcalin. Les phénomènes d'hydrolyse assurent à l'ion complexe un maximum de solidité en sol. aqueuse. R. FABRE.

Sur les avantages de la synthèse de l'ammoniac aux pressions élevées ; G. CLAUDE (*C. R.*, t. 170, p. 174; 1.1920). — Sous 200 atm., la comb. de 80 à 90 0/0 de gaz nécessite de nombreux passages sur le catalyseur, avec élimination de NH^3 formé à chaque passage ; à 1000 atm., en 3 passages la transf. est com-

plète. L'emploi des byperpressions rend très facile l'enlèvement de NH^3, car la teneur en NH^3 étant de 25 0/0, à 1000 atm., comme la tension maxima de ce corps est de 7 atm., à 15°, on voit que le simple refroidissement par H^2O du mél. réactionnel peut liquéfier presque tout NH^3. Cet NH^3 liquéfié est une source de réfrigération très utile. On constate donc toutes les économies possibles d'énergie de ce procédé. R. FABRE.

Sur l'existence de l'anhydride nitreux à l'état gazeux; **E. WOURTZEL** (*C. R.*, t. **170**, p. 109, 1-1920). — Dans le but de contrôler les mesures de D ayant fourni des résultats contradictoires aux différents auteurs, on peut recourir à une voie physico-chimique, la contraction qui se produit lorsqu'on mélange O à un excès de NO. Les résultats obtenus ne s'expliquent que par la form. de N^2O^3 dans les produits de la réaction. R. FABRE.

Sur la vitesse de l'oxydation du bioxyde d'azote; **E. WOURTZEL** (*C. R.*, t. **170**, p. 229; 1.1920). — L'oxydation de NO, dans tous les cas étudiés, suit l'équation d'une réaction de troisième ordre : $-\frac{dp(NO)}{dt} = K(pNO)^2 . pO^2$. En particulier la marche de la réaction ne subit aucune modification notable, lorsque NO est à moitié transf. La form. exclusive et rapide des nitrites ou de sulfate de nitrosyle que l'on observe, en traitant par NaOH ou SO^4H^2 les prod. gazeux du début de la réaction, dépend des cond. particulières de l'absorption et non de l'oxydation des gaz azotés. N^2O^3 est un prod. ultérieur de la réaction, et non un prod. intermédiaire. La quantité de N^2O^3 prod., très faible sous P. réd., est donnée par $p_{N^2O^3} = \frac{1}{K_1} p_{NO} . p_{NO^2}$. La vitesse de cette réaction diminue quand T s'élève. R. FABRE.

Oxydation reversible de l'azotite de soude; **C. MATIGNON** et **E. MONNET** (*C. R.*, t. **170**, p. 180; 1.1920). — La transf. de NO^2Na en NO^3Na, par oxydation directe, est une réaction reversible qui, pour être mise en pratique, demanderait à être activée par un catalyseur permettant d'opérer sous P. ord. ou sous P. réd. R. FABRE.

Sur quelques propriétés du nitrite de sodium; **C. MATIGNON** et **Mlle G. MARCHAL** (*C. R.*, t. **170**, p. 232; 1.1920). — F (corr.) = 276°,9. Chal. de dissol. mol. = $-3^{cal},52$ à 20°. Chal.

de neutralisation = $11^{cal},1$. Chal. de form. = $88^{cal},52$. NO^2H et NO^3H se comportent de même vis-à-vis de la phtaléine, lacmoïde, iodéosine, etc., mais NO^2H détruit l'hélianthine. Les auteurs ont cherché vainement à oxyder directement la sol. de NO^2Na, même en présence de noir de Pt, sous P. d'O de 50 atm., à 100° pendant 5 heures. R. FABRE.

Sur la véritable nature du titanolivine de la vallée d'Ala (Piémont); **F. ZAMBONINI** (*Bull. soc. min.*, t. **42**, p. 250-279; 4.1919; 30.3.1920). — Étude très détaillée de ce minéral qui se trouve au sein de gisements serpentineux à Balme et à la Mussa. Au point de vue chimique, les analyses refaites montrent, d'accord avec la forme cristalline, qu'on est en présence d'une variété de clinohumite (famille des péridots); la formule est $4SiO^4Mg^2.Mg(OH)^2$; il n'y a que des traces de fluor; un peu de la silice est remplacée par du TiO^2; au magnésium, est partiellement substitué du fer et aussi un peu de glucinium. L. BOURGEOIS.

Réaction réversible de l'eau sur le molybdène; **G. CHAUDRON** (*C. R.*, t. **170**, p. 182; 1.1920). — Etude du système (vapeur d'eau, molybdène, H et bioxyde de molybdène), dans les mêmes cond. expérimentales que pour Fe (voir *Bull.* (4), t. **17**, p. 286). Dans le cas du Fe, l'oxydation est réglée par 2 réactions réversibles :

$$Fe + H^2O \rightleftarrows FeO + H^2$$

$$3FeO + H^2O \rightleftarrows Fe^3O^4 + H^2$$

Pour Mo, l'auteur a mesuré $K = \frac{p.H^2O}{p.H^2}$, à T = 700-1100°, en partant de Mo ou de MoO^2 et a étudié les cond. de réversibilité entre ces T. R. FABRE.

Action de l'eau sur le chlorosulfonate de méthyle; **L. GUYOT** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **170**, p. 326, 2.1920). — Le chlorosulfonate de CH^3 est un liq. non miscible à H^2O. Cependant l'action de H^2O est complexe et dépend des proportions relatives d'éther et d'H^2O. Le phénomène primaire est réglé par la réaction :

$$SO^2Cl(OCH^3) + 2H^2O = SO^2(OH)(OCH^3) + HCl.$$

$SO^2{<}^{OH}_{OCH^3}$ est déc. ensuite par l'excès d'H^2O en SO^4H^2 et CH^3OH,

par réaction limitée ; mais, pour un grand excès d'eau, celle-ci est sensiblement complète. En même temps apparaît un autre mode de déc. qui s'exagère avec la conc. en ac. :

$$SO^2Cl(OCH^3) + H^2O = SO^4H^2 + CH^3Cl$$

Lorsque la proportion d'H^2O diminue beaucoup et que la conc. en ac. augmente, l'éthérillcation do CH^3OH libéré prend une place prépondérante, et il y a prod. de plus en plus accentuée de CH^3Cl.

R. FABRE.

Action de l'eau sur le sulfate diméthylique ; **Ch. BOULIN** et **L. J. SIMON** (*C.R.*, t. **170**, p. 392 ; 2.1920). — $SO^4(CH^3)^2$ n'est pas miscible à H^2O, mais par agitation prolongée, le liq. devient homogène. Il y a surtout déc. suivant la form. :

$$SO^2(OCH^3)^2 + H^2O = SO^2(OH)(OCH^3) + CH^3OH$$

si l'on emploie une petite quantité d'éther et si l'expérience est courte. Si on fait intervenir 1 v. éther et 10 v. H^2O, au bout de 24 heures, il se produit la réaction :

$$SO^2(OCH^3)^2 + H^2O = SO^4H^2 + CH^3.O.CH^3$$

$CH^3.O.CH^3$ est sol. dans SO^4H^2 ce qui se forme au début de l'expérience. Des titrages prouvent que l'acidité du mél. est proportionnel au temps ; le nombre de groupes CH^3 libérés sous forme d'alcool ou d'éther méthylique par unité de temps est c^t. Il y a aussi une réaction secondaire :

$$SO^2(OCH^3)^2 + CH^3OH = SO^2(OH)(OCH^3) + CH^3.O.CH^3$$

A 18° $SO^4(CH^3)^2$ est sol. dans H^2O à 28 gr. 0/00. Cette solubilité est accrue progressivement par la présence des produits de réaction : SO^4H^2 et $CH^3.O.CH^3$, sol. l'un dans l'autre et augmentant la sol. du sulfate diméthylique.

R. FABRE.

Préparation des carbonates de méthyle chlorés ; **A. KLING, D. FLORENTIN** et **E. JACOB** (*C. R.*, t. **170**, p. 111 ; 1.1920). — Les dér. mono-, di-, et trichlorés dissymétriques ont été prép. par action de CH^3OH sur les chloroformiates de CH^3 chlorés corresp., Les autres dér. sont obtenus par chloruration de $CO^3(CH^3)^2$ à uue vive lumière (lampe type 1/2 watt). $CO^3(CH^3)^2$ est prép. en faisant

agir sur $ClCO^2CH^3$. 1,5 fois la quantité théorique de CH^3OH. La chloruration fournit à peu près exclusivement :

$$CO^3\begin{cases}CH^2Cl\\CH^3\end{cases} \rightarrow CO^3\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{cases} \rightarrow CO^3\begin{cases}CHCl^2\\CH^2Cl\end{cases}$$

$$\rightarrow CO^3\begin{cases}CHCl^2\\CHCl^2\end{cases} \rightarrow CO^3\begin{cases}CCl^3\\CHCl^2\end{cases} \rightarrow CO^3\begin{cases}CCl^3\\CCl^3\end{cases}$$

Ce sont les dér. les plus symétriques qui sont les plus stables vis-à-vis de la chaleur. R. FABRE.

Propriétés des carbonates de méthyle chlorés; A. KLING, D. FLORENTIN et **E. JACOB** (*C. R.*, t. **170**, p. 234, 1.1920). — La pureté des corps est vérifiée par les prod. d'hydrolyse, d'après les équations :

$$(COOH).OCH^2Cl + H^2O = HCHO + CO^2 + HCl + H^2O$$

$$(COOH).OCHCl^2 + H^2O = CO + CO^2 + 2HCl + H^2O$$

$$2(COOH).OCCl^3 + 3H^2O = 3CO^2 + CO^2 + 6HCl + H^2O$$

Ces réactions sont quantitatives. Ces corps sont lacrymogènes et ceux qui renferment $-OCCl^3$ sont particulièrement toxiques. *Carbonate monochloré* $CO<^{OCH^2Cl}_{OCH^3}$, Eb = 139-140°; $D_{15} = 1,303$. *Carbonate dichloré symétrique*, $CO<^{OCH^2Cl}_{OCH^2Cl}$, Eb = 176°; $D_{15} = 1,480$. *Carbonate dichloré dissymétrique* $CO<^{OCHCl^2}_{OCH^3}$, Eb. = 147°; $D_{15} = 1,421$. *Carbonates trichlorés* $CO<^{OCHCl^2}_{OCH^2Cl}$, Eb = 178°. $D_{15} = 1.562$ et $CO<^{OCCl^3}_{OCH^3}$, Eb. = 165°; $D_{15} = 1,535$. *Carbonate tétrachloré symétrique* $CO<^{OCHCl^2}_{OCHCl^2}$, Eb. = 182-183°, D. = 1,618. *Carbonate tétrachloré dissymétrique* $CO<^{OCCl^3}_{OCH^2Cl}$, se dec. vers 150°. $Eb_{50} = 110°$; $D_{15} = 1,631$. *Carbonate pentachloré*, $CO<^{OCCl^3}_{OCHCl^2}$. Eb. = 196° (déc.) D. = 1,686. *Carbonate hexachloré* $CO<^{OCCl^3}_{OCCl^3}$, Eb. = 203° (déc.), F. 78°. La pureté de ces corps varie de 80 à 100 0/0. R. FABRE.

Sur un procédé industriel de fabrication synthétique de l'alcool ou de l'éther à partir des gaz de distillation de la

houille; **E. De LOISY** (*C. R.*, t. **170**, p. 50, 1.1920). — Procédé basé sur la facile absorption de C^2H^4 par SO^4H^2 à 66° B° additionné d'ac. vanadique (voir *Bull.*, (4), t. **13**, p. 560.) et sur l'hydratation de $SO^4HC^2H^5$ formé, qui conduit, suivant la dilution soit à C^2H^6O, soit à $(C^2H^5)^2O$. R. FABRE.

Sur la déshydrogénation des alcools primaires et des alcools secondaires par oxydation catalytique. Méthode générale de préparation des aldéhydes et des cétones; **Ch. MOUREU** et **G. MIGNONAC** (*C. R.*. t. **170**, p. 258, 2.1920). — (Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 252). R. FABRE.

Synthèse d'alcools tertiaires α-cétoniques; rectification relative à la constitution de corps précédemment décrits; **D. GAUTHIER** (*C. R.*, t. **170**, p. 325; 2.1920). — La réaction de R_3MgX sur $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}>COH\text{-}CN$ produit l'oxyacétone : $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}>COH\text{-}CO\text{-}R_3$, (voir *Bull.*, (4), t. **11**, p. 83,) mais surtout l'alc. tertiaire $\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}\!\!>\!\!COH$, résultant de la réaction de R_3MgX sur $R_1\text{-}CO\text{-}R_2$ intermédiairement formés. Les oxyacétones signalées par l'auteur :

$$(CH^3)^2COH.CO.CH^3, \qquad (CH^3)^2COH.CO.C^2H^5$$

et

$$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!\!COH.CO.CH^3$$

sont en réalité du triméthylcarbinol et du diméthyléthylcarbinol.

R. FABRE.

Préparation catalytique des éthers oxydes; **A. MAILHE** et **F. DE GODON** (*C. R.*, t. **170**, p. 329, 2.1920). — Voir *Bull.* (4), . **27**, p. **121**. R. FABRE.

Réaction spécifique du 2-3-butyléneglycol et de l'acétylméthylcarbinol, produits de la fermentation butyléneglycolique; **M. LEMOIGNE**, (*C. R.*, t. **170**, p. 131, 1.1920). — On utilise la transf. de l'acétylméthylcarbinol en diacétyle par $FeCl^3$. Pour caractériser celui-ci, on le combine à NH^2OH, en liq. ammoniacale, en présence d'un sel de Ni; il y a form. de nickel-diméthylglyoxime, ppté rouge d'aig. insol. H^2O. Dans le cas d'une culture, on additionne celle-ci de $FeCl^3$, on distille et on effectue sur le distillat la réaction précédente, sensible à 1/1.000.000.

R. FABRE.

Hydrogénation catalytique du lactose; **J. B. SENDERENS** (*C. R.*, t. **170**, p. 47; 1.1920). — En hydrogénant par la méthode d'Ipatiew en présence de Ni et de NiO, une sol. hydro-alc. de lactose à 130° sous 74 atm., on obtient de la dulcite avec un rend^t max. de 20 0/0, et, du liq. séparé, on isole, après évap., des octaèdres rhombiques, de form. $C^{12}H^{24}O^{11} + H^2O$, à saveur sucrée, D = 1,43, sol. H^2O, peu sol. C^2H^6O. $\alpha_D = +12°20$. F. = 78° perdant 5 0/0 H^2O à 130°. Ce *lactosite* ne devient réducteur qu'après interversion, par dédoublement en sorbite et galactose.

R. FABRE.

Étude des transpositions dans la série du camphène; **G. LANGLOIS** (*Ann. de Chim.*, (9), t. **12**, p. 193-363; 9-10 et 11-12; 1919). — Le camphène présente 2 tendances : 1° il donne facilement des comp. anormaux par le jeu de migrations moléculaires de plusieurs ordres : transp. camphène-camphre ; transp. endocyclique par oxydation permanganique ; transp. tricyclénique, ou transp. latérale dans la déshydratation du camphène-glycol. 2° Il fournit des comp. normaux d'addition et de substitution. Ces derniers se font dans le CH^2 méthénique, dont un H a une grande mobilité, comme l'auteur l'a démontré pour le dér. halogéné et pour le méthylolcamphène. Tous ces corps sont des ω-dérivés. Ces réactions de substitution ont un retentissement sur celles de transposition et elles ont un caractère empêchant sur l'aptitude réactionnelle à la transposition. Parmi les prod. homoterpéniques prép. par synthèse, il convient de citer des comp. sesquiterpéniques à noyau camphénique bicyclique tel que le déhydrodicamphène. La liaison double semi-cyclique présente des anomalies dans ses réactions ; elle est renforcée par la présence d'une autre double liaison, ce qui explique que certains comp. diéthyléniques de cette série ne s'oxydent pas par MnO^4K aqueux.

R. FABRE.

L'iodantipyrine se comporte comme un dérivé hypoiodeux; **J. BOUGAULT** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 245-250; 10.1919). — Dans le dosage de l'antipyrine à l'état d'iodoantipyrine, par action de I en excès sur une sol. aq. d'antipyrine en présence de CO^3KH, et titrage de cet excès par $S^2O^3Na^2$, on remarque que l'acidulation qui précède le titrage par $S^2O^3Na^2$, doit être faite par $C^2H^4O^2$ et non par HCl, car celui-ci régénère I combiné. D'autre part, une sol. aqueuse d'iodantipyrine, acidulée par HCl ne dégage I, qu'après addition de KI. L'iodoantipyrine se

comporte donc comme un dér. hypoiodeux. Les seuls composés iodés connus comme ayant les réactions de l'IOH sont les amides iodées de Boismenu (voir *Bull.* (4), t. **11**, p. 355), où I doit être considéré comme fixé à N. On arriverait donc à une constitution plus satisfaisante de l'iodoantipyrine, si l'on pouvait rattacher I à N. Aucune des formules actuellement admises ne paraît se prêter à cette combinaison. R. FABRE.

La δ-cinchonine et ses isomères; ses relations avec la niquine; E. LÉGER (*C. R.*, t. **169**, p. 797; 11.1918). — La δ-cinchonine de Jungfleisch et Léger est un mél. de 2 bases : α et β-cinchonhydrine. Le dér. α, chauffé 24 heures à reflux avec SO^4H^2 à 1/2, se transf. en un isomère γ, amorphe. La niquine de Skraup se forme au dépens de la quinine, comme ces dér. α et β le font au dépens de la cinchonine. R. FABRE.

Sur la synthèse de l'éther hexaphosphorique de l'inosite et son identité avec le principe phospho-organique de réserve des plantes vertes; S. POSTERNAC (*C. R.*, t. **169**, p. 138; 7.1919). — L'éther hexaphosphorique de l'inosite peut être prép. en employant P^2O^5 comme déshydratant. Le produit obtenu donne un sel sat. de Na : $C^6H^{12}O^{27}P^6Na^{12}$, qu'on ne peut déshydrater complètement sans déc. Il cristallise dans le système monoclinique comme le produit naturel, et il y a identité entre les 2 comp. R. FABRE.

A propos du sel de soude saturé de l'inosite hexaphosphorique; S. POSTERNAK (*C. R.*, t. **169**, p. 337; 8.1919). — A côté de l'inosito-hexaphosphate de Na à 44 H^2O déjà signalé, on peut obtenir un sel à 35 H^2O par crist. à 20°, non efflorescent, F. 58-59°, se laissant titrer à l'hélianthine, le virage se produisant à 6 équivalents d'ac. N. R. FABRE.

Sur la casse bleue des vins; P. CARLES (*C. R.*, t. **169**, p. 1122; 12.1919). — Le trait[1] de la casse ferrique, qui atteint les vins voyageant dans des wagons-foudres, consiste en l'addition au vin d'ac. tartrique ou citrique, engageant Fe en combinaison sur laquelle les mat. col. tannantes ont peu d'action. L'action de SO^2, pour arrêter cette casse, est de nul effet au point de vue pratique. R. FABRE.

Synthèse biochimique du cellobiose à l'aide de l'émulsine; E. BOURQUELOT, M. BRIDEL et A. AUBRY (*Journ. de Ph. et de*

Ch. (7), t. **21**, p. 129-132 ; 2.1920). — La gentiobiase, la cellobiase et la glucosidase-β coexistent dans l'émulsine des amandes, et sont susceptibles d'exercer leur action synthétisante dans une sol. de glucose. Par action de l'émulsine sur une sol. renfermant pour 100 cc., 60 gr. glucose, 10 gr. glycol et 53 gr. H^2O, les auteurs avaient sép. le gentiobiose, et le mono ainsi que le diglucoside du glycol. (*Bull.*, (4), t. **25**, p. 675). Par amorçage en sol. alcoolique, le cellobiose a crist. ; son identification a été réalisée par les caractères microscopiques de ses crist., son pouv. réducteur et son pouv. rotatoire. R. FABRE.

Sur la distribution et la migration du cuivre dans les tissus des plantes vertes ; L. MAQUENNE et **E. DEMOUSSY** (*C. R.*, t. **170**, p. 87 ; 1.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 245.

R. FABRE.

Sur la production de la chlorophylle par les végétaux exposés à une lumière discontinue ; H. COUPIN (*C. R.*, t. **170**, p. 403 ; 2.1920). — Le temps durant lequel les végétaux doivent être exposés, chaque jour, à la lumière, pour que la chlorophylle commence à y apparaître, est très variable d'une espèce à l'autre. Les parties contenant dans leurs tissus mêmes, d'abondantes réserves (cotylédons) verdissent rapidement, les parties qui verdissent le moins vite étant les plus pauvres en matières de réserve (feuilles). R. FABRE.

Action du chlore et de diverses vapeurs sur les végétaux ; P. GUÉRIN et **Ch. LORMAND** (*C. R.*, t. **170**, p. 401 ; 2.1920). — La plupart des plantes maintenues 1 heure dans un atm. à 1/2000 de Cl, palite, bromocétone, chloropicrine ou ypérite, résistent à l'action de ces corps. Elles perdent leurs feuilles, mais finissent par reprendre leur végétation normale. Les feuilles meurent par plasmolyse, rapidement surtout dans le cas de Cl. R. FABRE.

Sur l'interversion du sucre de canne pendant la conservation des oranges ; G. ANDRÉ (*C. R.*, t. **170**, p. 126 ; 1.1920). — Dans les tissus de l'orange, le mélange de mat. sucrées et d'ac. citrique n'est pas homogène comme il l'est dans les essais *in vitro*, c'est ce qui explique la vitesse d'interversion beaucoup plus lente dans le suc d'orange renfermé dans le fruit que dans le suc exprimé. Ces 2 subst. sont localisées dans des sacs différents à travers lesquels les échanges de liquide se produisent avec une grande lenteur. R. FABRE.

Balance de l'azote pendant la fabrication du sucre. Précipitation des matières albuminoïdes de la betterave par l'acide sulfureux, les bisulfites et les hydrosulfites ; E. SAILLARD (*C. R.*, t. **170**, p. 129 ; 1.1920). — Dans les fabriques de sucre qui distillent leurs mélasses et incinèrent les vinasses, l'azote apporté par la betterave se partage 0/0 de la façon suivante : Dans les tourteaux de carbonatation : 15. — Dans la pulpe fourrage : 20. — Dans les eaux de presse et petites eaux : 18. — Dégagé en NH^3 pendant le travail : 17. — Dégagé pendant l'incinération des vinasses : 30. — SO^2 et ses comp. pptent les mêmes mat. polarisantes que le sous-acétate de Pb, dans les betteraves saines ; ils précipitent également les mat. albuminoïdes du jus de betteraves comme $Cu(OH)^2$. R. FABRE.

Variation saisonnière dans la composition chimique des algues marines ; L. LAPICQUE (*C. R.*, t. **169**, p. 1426 ; 12.1919). — A partir du printemps, le suc cellulaire des algues s'enrichit en laminarine et en mannite, et s'appauvrit en sels. On conçoit facilement que tel soit le résultat du travail chlorophyllien en fonction de l'éclairage, dont la différence saisonnière doit être encore plus grande sous l'eau que sur le sol. R. FABRE.

Les souillures du lait ; F. BORDAS (*C. R.*, t. **169**, p. 1182 ; 12.1919). — L'auteur a expérimenté au point de vue de la propreté les laits des diverses régions alimentant Paris, et son enquête permet de conclure à la présence de souillures très fréquentes dans les échantillons examinés. R. FABRE.

La toxicité urinaire et ses modifications par les injections hypodermiques d'oxygène pendant un séjour prolongé à l'observatoire du Mont-Blanc ; R. BAYEUX (*C. R.*, t. **169**, p. 1179 ; 12.1919).

Sur l'attribution à chacun des deux reins de l'urine vésicale dans la division des urines par le cathétérisme urétéral ; G. RODILLON (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20** p. 8-11 ; 1.1920).

Empoisonnement par le fluorure de sodium. Guérison ; C. VALLÉE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 5-8 ; 1.1920). — L'absorption de NaF ($0^{gr},25$ à $0^{gr},45$) provoque gastralgie, nausées et vomissements, suivis de somnolence et faiblesse pendant 48 heures environ. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 AVRIL 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

1° Assemblée générale.

Les comptes de l'exercice 1919 et le budget prévisionnel pour l'exercice 1920 sont approuvés à l'unanimité.

2° Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Léon Joseph OLMER, professeur à l'Institut catholique, 10, rue Madame, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. Charles BEDEL, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 3, Grande-Rue, à Montrouge (Seine).

M. Camille TOURNEUX, docteur ès sciences, Faculté des sciences de Montpellier.

M. PUYAL, professeur de chimie générale à l'Université de Madrid, 3 *bis*, rue Mizon, à Paris.

L'ASSOCIATION DES ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE DE CHIMIE DE LYON.

Mme MARTINET, préparateur à la Faculté des sciences de Besançon.

M. le Dr FONTÈS, chef de laboratoire à la Faculté de médecine de Montpellier.

M. le Dr PORTES, chef des travaux de chimie à la Faculté de médecine de Montpellier.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. J. Perrier, interne en pharmacie à l'hôpital Tenon, à Paris, présenté par MM. Villiers et Bougault.

M. Adolphe Lepape, 52, rue de Bourgogne à Paris, présenté par MM. Moureu et Dufraisse.

Sont proposés pour être membres non résidants :

Don José Ranedo, Facultad de Farmacia ; Calle de la Farmacia, Madrid, Espagne, présenté par MM. Fourneau et Puyal.

M. Hervieux, professeur de Chimie et de Pharmacie à l'École vétérinaire de Toulouse, présenté par MM. Porcher et Nicolas.

M. William J. Hale, the Dow Chemical C°, Midland, Michigan (U. S. A.), présenté par MM. Marquis et Fourneau.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Histoire de la Chimie, de Maurice Delacre (Gauthier-Villars, éditeur).

M. le Président fait connaître à la Société que nos collègues MM. Sabatier, Senderens et Urbain, ont été nommés membres de la Société chimique de Londres.

M. le Président rappelle que M. Pascal fera devant la Société, vendredi prochain 30 avril, une conférence sur l'acide nitrique synthétique.

Amino-alcools. — Action du benzoate de soude sur les chlorhydrines.

M. E. Fourneau et Mme Ramart communiquent le résultat de leurs recherches sur l'action du benzoate de soude et de l'acétate de soude sur les chlorhydrines en vue d'établir la constitution des chlorhydrines par les moyens suivants :

1° Transformation des éthers benzoïques $R.CHOH.CH^2O.COC^6H^5$ en chlorures correspondants par le chlorure de thionyle;

2° Action des amines sur les éthers chlorés ainsi isolés;

3° Comparaison des amino-alcools obtenus avec ceux qui se forment dans l'action des amines sur les éthers benzoïques des chlorhydrines primitives $\begin{array}{c} R.CH—CH^2-Cl \\ | \\ OCOC^6H^5 \end{array}$.

Or, dans 3 cas étudiés la réaction a suivi un cours différent.

Dans le premier, celui du chlorodiéthylcarbinol C^2H^5CHOH.

$CH^2.CH^2Cl$, le reste benzoylé se fixe sur l'oxhydrile et non pas à la place du chlore.

Dans le deuxième cas, celui du phénylchloroéthylcarbinol $C^6H^5CHOHCH^2.CH^2Cl$, la réaction est normale.

Dans le 3e cas, celui de la chlorhydrine $C^6H^5CH^2CHOH.CH^2Cl$, la fixation du reste benzoylé se fait dans les deux sens.

On ne peut donc tirer aucune conclusion de l'action du benzoate de soude sur les chlorhydrines pour établir les constitutions de ces dernières.

Sur les cétimines. Formation par réduction catalytique des oximes.

M. G. Mignonac expose le résultat de ses recherches sur la réduction catalytique des oximes par l'hydrogène en présence de nickel, en milieu liquide (oxime en solution dans l'alcool absolu) et à température peu élevée, 15-18°.

L'auteur est parvenu à réaliser l'hydrogénation partielle des cétoximes et à mettre en évidence la formation de cétimines.

Dans le cas de la *cyclohexanone-oxime*, l'imine formée est entièrement hydrolysée, on recueille une forte proportion de cyclohexanone. Mais dans ce cas on a pu séparer un produit bouillant à 117-118° sous 9 mm. : la N-cyclohexylcyclohexylcétimine $C^6H^{10}=N-C^6H^{11}$. Le chlorhydrate de cette base f. vers 180° avec déc., il est hydrolysé par l'eau avec mise en liberté de cyclohexanone et de chlorhydrate de cyclohexylamine.

L'*acétophénone-oxime* soumise à la réduction conduit à une petite quantité de méthylphénylcétimine. Cette base a été séparée à l'état de chlorhydrate $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>C=NH,HCl$, sel blanc, hygroscopique, déc. par l'eau en NH^4Cl et acétophénone.

La *propiophénone-oxime* donne naissance à une plus forte proportion d'imine que la base précédente, on observe en outre la formation d'un produit bouillant à 170-171° sous 9 mm., la N-α-phénylpropyléthylphénylcétimine :

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>C=N-CH<\!\!\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}$$

La *benzophénone-oxime* et la *phényl-α-naphtylcétoxime* sont transformées en imine avec de bons rendements, 90 à 95 0/0, sans

réactions secondaires. La diphénylcétimine bout à 170-171° sous 17mm,5, la phényl-α-naphtylcétimine fond à 68-69°.

Sur le dosage de la saccharine.

MM. Laborde et Clairet ont envoyé une note sur ce sujet. Ils dosent la saccharine en la dissolvant soit dans un excès de soude $n/10$, soit dans un excès d'ammoniaque $n/10$ et titrant en retour avec de l'acide sulfurique $n/10$. L'indicateur employé est le tournesol ou la phtaléine. La saccharine est monobasique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 44. — Analyse thermique des produits de nitration de la naphtaline, par M. PASCAL (1).

31.3.1918.

Première partie. — Dérivés mononitrés et dinitrés.

La fabrication des dinitronaphtalines dont on aura fait un usage si fréquent au cours de la guerre, soulève un certain nombre de problèmes intéressants d'ordre physico-chimique ; nous nous attacherons plus particulièrement ici à leurs propriétés thermiques.

I. — *Mélanges naphtaline-mononitronaphtaline.*

Quand on verse de la naphtaline dans un mélange sulfonitrique chauffé vers 50-60°, en vue de préparer la mononitronaphtaline, ce carbure se liquéfie presque aussitôt au contact du bain ; bien que son point de fusion soit voisin de 80°. La cause en est dans la formation d'une solution mutuelle de naphtaline et de mononitronaphtaline dont le point eutectique est situé fort bas.

Les mélanges binaires de ces deux corps présentent en effet les points suivants de fusion commençante f_2 et finissante f_1.

(1) Ce mémoire était inclus dans le pli cacheté n° 225 déposé le 31 mars 1918.

Mononitro-naphtaline.	Naphtaline.	f_1.	f_2.	Observations.
Pour 100	Pour 100			
100.00	0.00	57°0	57°0	
95.55	4.45	53,0	50,8	
89.82	10.16	49,5	43,5	
82.42	17.58	41,0	36,2	Léger arrêt à 36°,7.
76.15	23.85	40,0	36,7	
68.35	31.65	41 5	»	Dépôt de paillettes rappelant la naphtaline.
50.00	50.00	53,5	36,7	Id.
40.00	60.00	60,0	44,0	Id.
25.00	75.00	68,3	61,5	Id.
10.45	89.55	75,5	74,0	Id.
0.00	100.00	79,2	79,2	Id.

Ces résultats, représentés sur la figure 1, indiquent l'existence d'un eutectique à bas point de fusion (36°,7) correspondant à

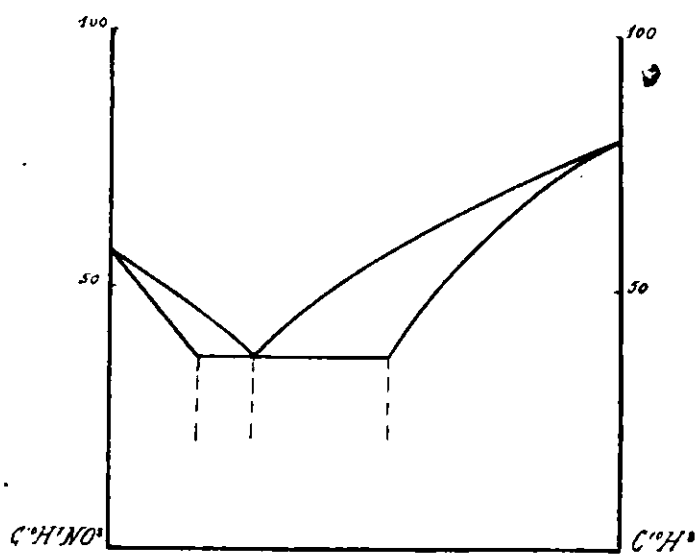


Fig. 1.

26,5 0/0 de naphtaline et 73,6 0/0 de mononitronaphtaline et dont la présence déprime rapidement le point de fusion des mélanges binaires.

II. — *Mélanges binaires des dinitronaphtalines.*

La fabrication des dinitronaphtalines fournit un produit très complexe, où l'on trouve comme constituants essentiels les dinitro-

naphtalines 1.8 et 1.5, à côté d'un peu de mono, de trinitronaphtalines et des nitrosonitronaphtols correspondants; il faut y ajouter quelques produits d'oxydation : dinitronaphtols, sulfonés ou non, etc.

Après lavage alcalin, le fractionnement par l'acétone permet d'en séparer laborieusement les divers constituants et, si l'on met de côté 15 0/0 environ de produits secondaires, le reste se présente comme un mélange de 40 0/0 de dinitronaphtaline 1.5 et 60 0/0 de dinitro 1.8.

Nous avons d'abord étudié les mélanges binaires de ces deux dinitronaphtalines et observé les points de fusion suivants :

Dinitro (1.5).	Dinitro (1.8).	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
100.00	0.00	215°0	215°0
90.91	9.09	206,0	195,0
78.95	21.05	200,0	183,0
66.67	33.33	193,0	»
50.00	50.00	182,0	»
33.33	66.67	155,0	148,0
22.10	77.90	145,5	145,5
9.09	90.91	161,0	149,0
0.00	100.00	171,0	170,0

La courbe représentative possède un point d'ordonnée minimum

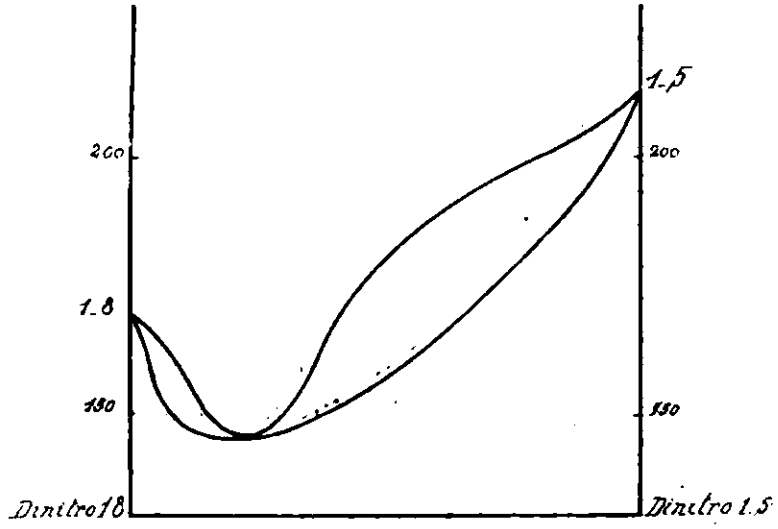


Fig. 2.

correspondant au mélange à 22,10 0/0 de l'isomère 1.5 qui fond, à point fixe, à 145°,5 (figure 2).

Or, quand on effectue par l'alcool la séparation des deux isomères 1.5 et 1.8, on traîne pendant longtemps des cristaux dont le point de fusion voisine avec 145° et que l'acétone dissocie plus facilement en leurs deux constituants (1). On peut donc se demander jusqu'à quel point les auteurs qui signalent dans les dinitronaphtalines l'isomère 1.3 fondant à 140° n'ont pas confondu ce composé avec le mélange à point de fusion minimum, qui garde, chose curieuse, son individualité au travers des cristallisations.

III. — *Mélanges ternaires contenant de la mononitronaphtaline.*

Le binaire à 40 0/0 de (1.5) et 60 0/0 de (1.8), constituant fondamental des dinitronaphtalines industrielles, fond entre 160° et 150°, tandis que les produits de bonne qualité sont généralement complètement fondus à 140° (températures extrêmes observées : 160° et 110°) mais restant parfois pâteux jusque vers 90° ou 50°. Nous allons expliquer ces phénomènes en examinant successivement les mélanges ternaires des deux dinitronaphtalines avec les dérivés mononitrés et dinitrés.

La forme de la surface de fusion des ternaires (dinitro 1.5-dinitro 1.8-mononitronaphtaline) résulte des tableaux suivants :

Binaires (Mononitro — dinitro 1.5).				*Binaires* (Mononitro — dinitro 1.8).			
Mono.	Dinitro.	f_1.	f_2.	Mono.	Dinitro.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100			Pour 100	Pour 100		
100.00	0.00	57°0	57°0	100.00	0.00	57°0	57°0
93.75	6.25	55,0	51,5	90.91	9.09	49,5	44,0
90.91	9.09	70,5	54,5	78.92	21.08	51,5	44,0
78.92	21.08	107,5	»	66.67	33.33	69,5	41,0
50.00	50.00	168,0	»	50.00	50.00	94,5	43,5
21.08	78.92	198,0	181,0	33.33	66.66	122,5	74,5
0.00	100.00	215,0	215,0	21.08	78.92	142,0	113,0
»	»	»	»	9.09	90.91	161,0	147,0
»	»	»	»	0.00	100.00	171,0	170,0
Eutectique pour 92 0/0 de mononitronaphtaline, fusible à 51°,5, formé de cristaux de mono et de cristaux mixtes à 50 0/0 environ.				Eutectique pour 84 0/0 de mononitronaphtaline, fondant à 44°, cristaux de mononitro et à 43 0/0 de mono.			

(1) On peut suivre la séparation progressive des deux isomères 1.5 et 1.8.

Ternaires
Mononitro.
Binaire à 50 0/0 de (1.5).
50 0/0 de (1.8).

Mononitro.	Binaire.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
100.00	0.00	57°0	57°0
93.75	6.25	54,0	48,0
85.70	14.30	59,5	50,6
66.67	33.33	118,5	50,0
50.00	50.00	137,5	63,5
33.33	66.66	154,5	131,0
21.08	78.92	163.0	145,0
9.09	90.91	172,0	151,0
0.00	100.00	182,0	155,0

Minimum eutectique pour 88 0/0 de mononitronaphtaline.

Ternaires
Mononitro.
Binaire à 22.10 0/0 de (1.5).
77.90 0/0 de (1.8).

Mononitro.	Binaire.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
100.00	0.00	57°0	57°0
92.86	7.14	54,0	52,0
83.31	16.66	58,0	49,0
50.00	50.00	105,0	»
33.33	66.67	116,5	110,0
21.05	78.95	127,0	124,0
9.09	90.91	137,0	133,0
0.00	100.00	145,5	145,5
»	»	»	»

Minimum euteclique pour 87 0/0 de mononitronaphtaline.

Ternaires
Mononitro.
Binaire à 33.33 0/0 de (1.5).
66.66 0/0 de (1.5).

Mononitro.	Binaire.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	155°	143°
7.21	92.76	151	122
18.18	81.82	147	118
35.71	64.29	132	»
50.00	50.00	111	»

La figure 3 donne de 10° en 10° les isothermes de la surface de fusion des mélanges ternaires. La surface de fusion totale comporte

pendant le fractionnement, en examinant les cristaux déposés de leur solution. Tandis que le composé (1.8) forme des losanges atteignant facilement 1 cm. de long, on voit les sommets opposés à la petite diagonale se tronquer progressivement au fur et à mesure qu'augmente la proportion de (1.5) pour aboutir finalement aux fines aiguilles feutrées de l'isomère (1.5).

deux nappes d'étendue fort inégale, se raccordant suivant la ligne AB, entectique. Sur la plus grande des deux, on retrouve la dépression correspondant aux cristaux mixtes des dinitronaphtalines (1.5) et (1.8) à point de fusion minimum, mais son importance

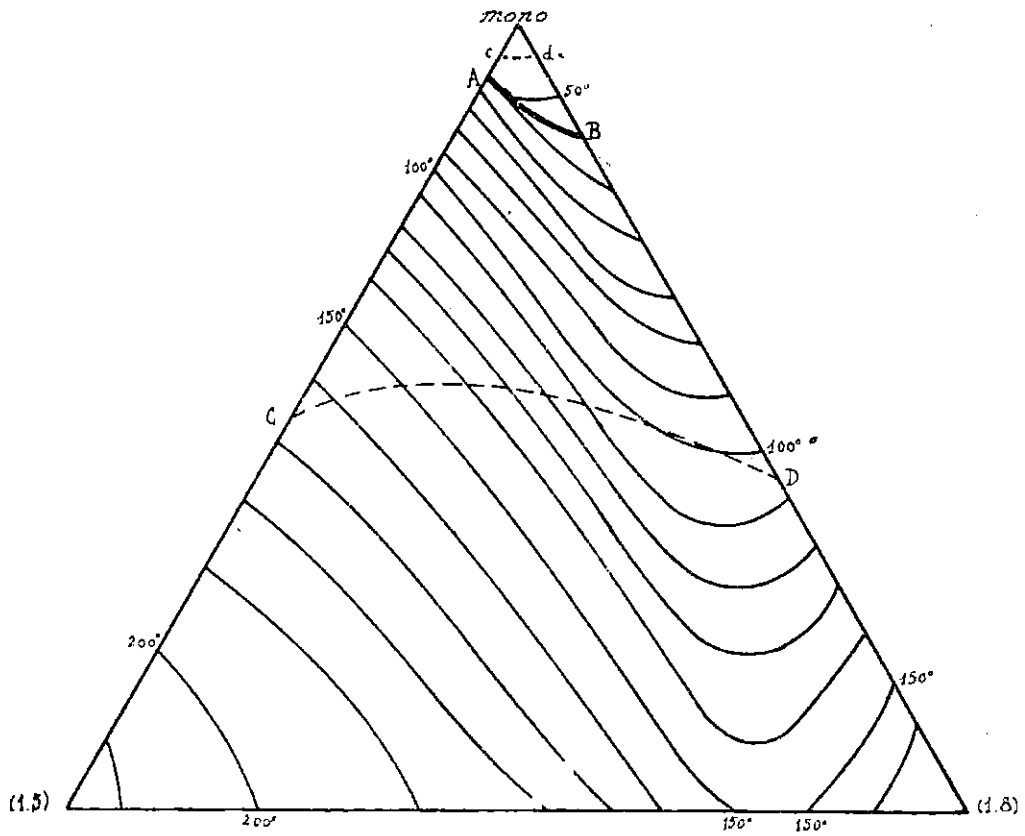


Fig. 3.

va s'atténuant au fur et à mesure que l'addition du dérivé mononitré en provoque la dissociation croissante. CD est la surface raccordant les deux nappes extrêmes de la surface de solidification finissante.

IV. — *Mélanges ternaires contenant de la trinitronaphtaline.*

Nous avons remplacé successivement, dans les mélanges précédents, la mononitronaphtaline par les trinitronaphtalines (1.3.5) et (1.3.8). Dans le premier cas, la surface de fusion rappelle celle des ternaires à mononitronaphtaline ; dans le deuxième il n'y a plus de vallée eutectique, mais un point de fusion minimum. La surface présente alors une forme de cuvette dont le point bas a une position impossible à situer exactement à cause de la difficulté de détermination de la température de solidification finissante dans les mélanges ternaires organiques. Ces surfaces sont représentées

par les figures 4 et 5, où l'on a tracé les isothermes de 10° en 10° ; elles ont été tracées à l'aide des chiffres suivants :

Binaires
Dinitro (1.5).
Trinitro (1.3.5).

Dinitro.	Trinitro.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	126°	126°0
9.09	90.91	106	99,5
10.00	90.90	101	101,0
22.10	77.90	135	99,5
50.00	50.00	175	»
80.00	20.00	202	»
100.00	0.00	215	215,0
»	»	»	»

Eutectique pour 10 0/0 de dinitronaphtaline, fondant à 101°.

Binaires
Dinitro (1.8).
Trinitro (1.3.5).

Dinitro.	Trinitro.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	126°0	126°0
11.01	88.99	108,0	89,0
23.40	76.60	91,0	88,0
38.43	61.57	107,0	88,0
50.00	50.00	120,0	»
80.00	20.00	151,5	141,5
89.20	10.80	158,5	148,5
100.00	0.00	171,0	170,0

Eutectique pour 22 0/0 de dinitronaphtaline, fondant à 88°.

Ternaires
Dinitro (1.5).
Binaire à 80 0/0 de (1.8).
20 0/0 de (1.3.5).

Dinitro.	Binaire.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100 00	151°5	141°5
9.09	90.92	140,0	130,0
20.00	80.00	141,0	132,0
33.33	66.66	163,0	145,0
50.00	50.00	179,0	160,0
100.00	0.00	215,0	215,0
»	»	»	»
»	»	»	»

Minimum pour 14 0/0 de dinitronaphtaline (1.5), fondant à 130°.

Ternaires
Trinitro (1.3.5).
Binaire à 50 0/0 de (1.5).
50 0/0 de (1.8).

Trinitro.	Binaire.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	182°0	155°0
10.81	9.19	178,5	157,5
20.00	80.00	170,0	163 (?)
33.50	66.50	160,0	154,0
50.00	50.00	142,0	»
75.00	25.00	105,0	»
90.00	10.00	108,0	»
100.00	0.00	126,0	126,0

Eutectique pour 18 0/0 du binaire, fondant à 92° environ.

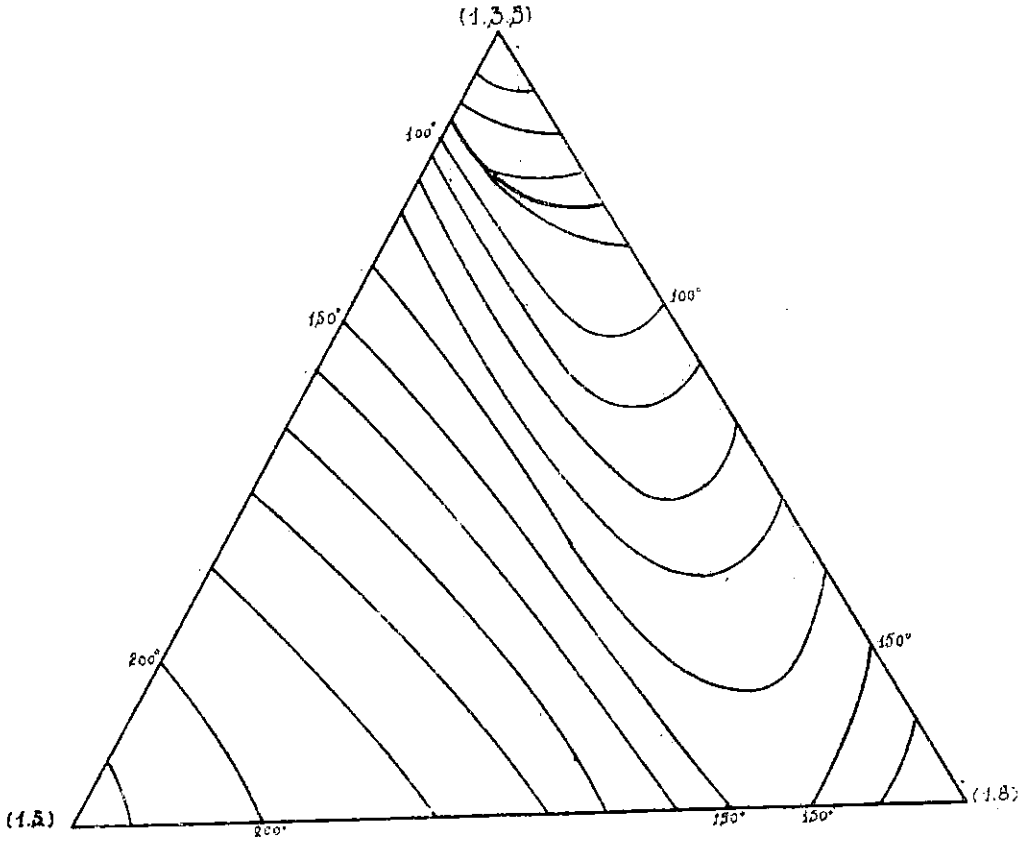

(1.3.5)
100°
100°
150°
150°
200°
(1.5)
200°
150°
150°
(1.8)

Fig. 4.

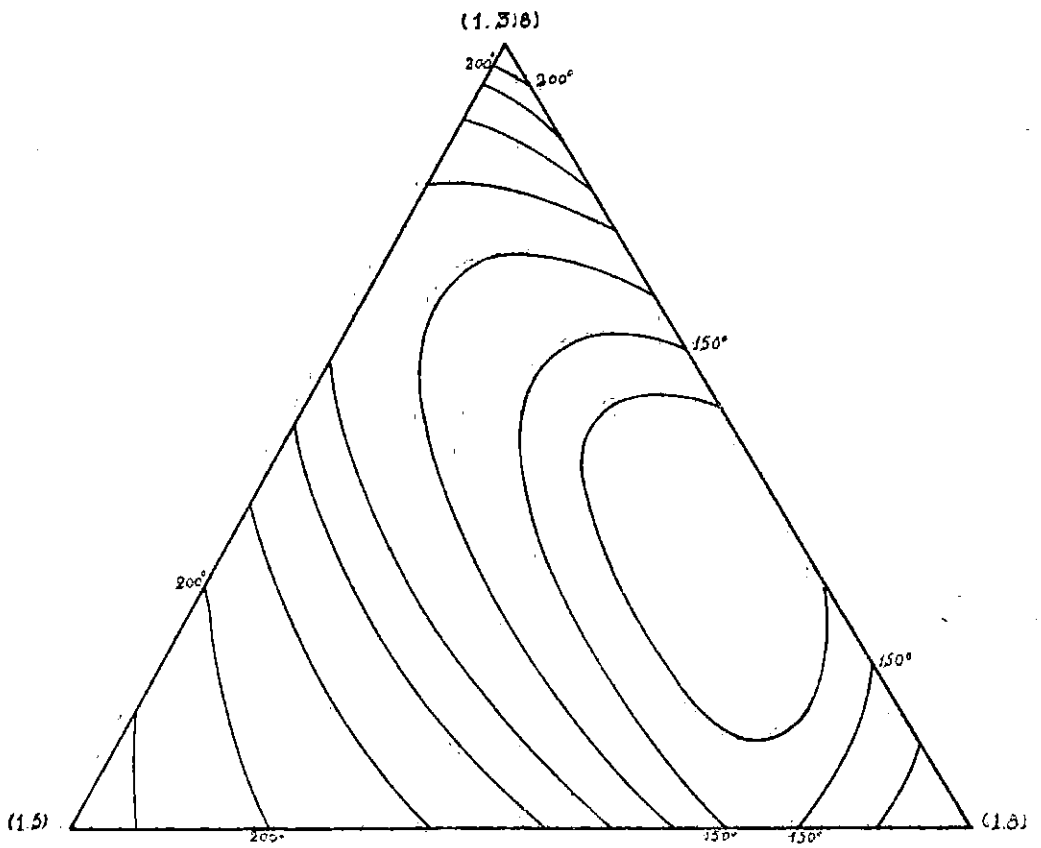

(1.3.8)
200°
200°
150°
200°
150°
(1.5)
200°
150°
150°
(1.8)

Fig. 5.

Binaires
Dinitro (1.5).
Trinitro (1.3.8).

Dinitro.	Trinitro.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
100.00	0.00	215°0	215°
75.00	25.00	205,5	»
50.00	50.00	184,0	»
36.60	63.40	170,5	»
22.10	77.90	166,0	»
9.09	90.91	180,0	»
0.00	100.00	214,0	214

Minimum correspondant à 27 0/0 de dinitronaphtaline, point de fusion de 165°.

Binaires
Dinitro (1.8).
Trinitro (1.3.8).

Dinitro.	Trinitro.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
100.00	0.00	171°0	170°0
88.89	11.11	159,0	150,0
80.00	20.00	150,5	145,0
66.67	33.33	137,5	»
50.00	50.00	136,0	»
25.00	75.00	170,5	»
0.00	100.00	214,0	214,0

Minimum pour 48 0/0 de trinitronaphtaline, fondant à 135°.

Ternaires
Dinitro (1.5).
Binaire à 50 0/0 de (1.3.8).
50 0/0 de (1.8).

Dinitro.	Binaire.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	136°5	»
9.09	90.91	136,0	132°0
20.00	80.00	137,5	128,0
33.33	66.66	153,5	124,5
50.00	50.00	174,5	120,5
100.00	0.00	215,0	215,0

Minimum pour 14 0/0 de dinitro, fondant à 135° environ.

Ternaires
Trinitro (1.3.8).
Binaire à 50 0/0 de (1.5).
50 0/0 de (1.8).

Trinitro.	Binaire.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	182°0	155°0
10.00	90.00	171,0	120,0
33.33	66.66	157,5	149,5
50.00	50.00	155,0	»
100.00	0.00	214,0	214,0
»	»	»	»

Minimum pour 50 0/0 de trinitronaphtaline, fondant à 155°.

Enfin pour nous rapprocher des produits industriels qui contiennent souvent 5 0/0 de mononitronaphtaline et 10 0/0 de trinitronaphtaline, nous avons examiné quelques mélanges de dinitronaphtaline contenant les taux précédents d'impuretés. Voici les points de fusion obtenus :

Dinitro (1.5).	Dinitro (1.8).	Trinitro (1.3.5).	Trinitro (1.3.8).	Mononitro.	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100	Pour 100	Pour 100	Pour 100		
42.5	42.5	5	5	5	175°	152°
34.0	51.0	5	5	5	156	117
29.5	59.5	5	5	5	144	124

C'est dans le mélange intermédiaire que les deux dinitronaphtalines sont dans le rapport courant; la fusion s'accomplit alors entre 156° et 117°. Si l'on tient compte de l'abaissement du point de fusion par les impuretés des produits industriels, on trouve alors un accord parfait entre l'analyse thermique de ces derniers et les prévisions tirées de nos recherches.

Deuxième partie. — dérivés trinitrés (en collaboration avec M. Garnier).

Les trinitronaphtalines industrielles sont, si possible, des produits encore plus complexes que les dinitronaphtalines. Pour en débrouiller plus facilement la constitution, nous avons étudié la nitration des isomères de la dinitronaphtaline dans un mélange sulfonitrique ayant la composition :

	Pour 100
NO^3H	30.19
SO^4H^2	62.87
H^2O	6.67
NO^2	0.27

employé à raison de 2 parties de mélange pour 1 partie de dinitro.

1° *La dinitronaphtaline* (*1.2*), introduite peu à peu à 65° dans le mélange (100 gr. en 1/2 heure) puis chauffée en agitant pendant une heure à 95°, donne, après précipitation par l'eau, un produit dont l'alcool à 70° sépare principalement de la trinitronaphtaline 1.4.8, tandis que la trinitro 1.3.8 est cristallisée dans l'alcool à 95°.

100 gr. de dinitro (1.8) ont fourni :

Trinitro (1.4.8)	9gr
Trinitro (1.3.8)	80
Dinitro (1.8)	6
Résidu incristallisable	6

En tenant compte du non-transformé, on trouve donc dans les produits de nitration de 100 gr. de dinitronaphtaline (1.8) :

	gr
Trinitro (1.4.8)	9,6
Trinitro (1.3.8)	85,1
Non cristallisable	6,4

2° Quand on nitre *la dinitronaphtaline* (*1.5*) dans les mêmes conditions, la réaction s'amorce assez rapidement à cause de la finesse de la matière première ; la séparation à l'alcool est assez pénible et fournit les trois isomères (1.2.5), (1.3.5) et (1.4.5) ou (1.4.8), ce dernier en petite quantité :

100 gr. de dinitro (1.5) ont fourni :

	gr
Trinitro (1.2.5)	43
Trinitro (1.3.5)	22
Trinitro (1.4.5)	8
Dinitro (1.5)	9
Résidu incristallisable	15

ce qui donne pour résultat de la nitration effective de 100 gr. de dinitro (1.5) :

	gr
Trinitro (1.2.5)	47,3
Trinitro (1.3.5)	24,2
Trinitro (1.4.5) ou (1.4.8)	8,8

La trinitro (1.4.5) a été pratiquement évitée en introduisant lentement la dinitro (1.5) dans le bain sulfonitrique (100 gr. en 1 h. 30), de façon à réduire l'échauffement initial ; en même temps a été réduite la proportion des produits secondaires, de telle sorte que :

100 gr. d. dinitro (1.5) ont fourni :

	gr
Trinitro (1.2.5)	53
Trinitro (1.3.5)	31
Dinitro (1.5)	10
Incristallisable	7

ou, finalement, pour 100 gr. de produit effectivement trinitré :

	gr
Trinitro (1.2.5)	58,9
Trinitro (1.3.5)	34,4
Incristallisable	6,7

En réunissant tous les résultats précédents, on arrive à la conclusion que 100 gr. de dinitronaphtaline (supposée exempte de produits secondaires) donneront à la nitration, en admettant l'indé-

pendance de ses deux constituants vis-à-vis du bain de nitration :

Trinitro (1.3.8)	51gr,1
Trinitro (1.2.5)	23,5 à 18,9
Trinitro (1.3.5)	13,8 à 9,7
Trinitro (1.5.5)	5,7 à 9,0

Le mélange des quatre trinitronaphtalines contenues dans les produits industriels se rapprochera donc de la composition suivante :

	Pour 100
Trinitro (1.3.8)	54.3 à 57.6
Trinitro (1.2.5)	25.5 à 21.3
Trinitro (1.3.5)	14.7 à 10.9
Trinitro (1.4.5)	6.1 à 10.1

En remarquant que la proportion de l'isomère 1.4.5 est toujours, dans la pratique courante, voisine de sa valeur minima, on pourra regarder les trinitronaphtalines comme contenant le mélange ternaire fondamental :

	Pour 100		Pour 100
Trinitro (1.2.5)	26.6 à 26.7	ou environ	26.7
Trinitro (1.3.5)	18.6 à 15.7	—	14.5
Trinitro (1.3.8)	57.8 à 59.6	—	58.8

Nous allons donc étudier pour débuter ce mélange particulier.

I. — *Mélanges binaires de trinitronaphtalines (1.3.8) et (1.2.5).*

Ces deux isomères sont facilement miscibles l'un à l'autre à l'état solide, mais leurs mélanges présentent encore le phénomène eutectique à 96°, pour 60°,5 0/0 de (1.2.5) et 63 0/0 de (1.2.5).

Trinitro (1.3.8).	Trinitro (1.2.5).	f_1.	f_2.	Observations.
Pour 100	Pour 100			
0.00	100.00	214°0	214°0	
9.09	90.91	206,0	201,0	
20.00	80.00	198,0	194,0	
33.33	66.66	187 (?)	180,0	
40.00	60.00	182,0	170,0	
50.00	50.00	153,0	105,0	
60.00	40.00	99,0	96,0	Arrêt eutectique.
66.66	33.33	100,0	98,0	
80.00	20.00	105,0	103,0	
90.91	9.09	110,5	108,5	
100.00	0.00	114,0	114,0	

Les cristaux mixtes diffèrent assez peu du liquide qui leur a donné naissance.

II. — *Mélanges binaires des trinitronaphtalines (1.3.5) et (1.2.5)*

Ces deux isomères sont parfaitement isomorphes et ne donnent qu'une seule série de cristaux mixtes, comme il résulte du tableau suivant :

Trinitro (1.2.5).	Trinitro (1.3.5).	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	126°0	126°0
0.09	90.91	126,0	125,0
20.00	80.00	125,5	124,0
33.33	66.66	125,0	123,0
40.00	60.00	124,5	122,0
60.00	40.00	122,5	117,5
66.66	33.33	121,5	117,0
80.00	20.00	119,5	115,0
90.91	9.09	115,0	114,0
100.00	0.00	114,0	114,0

III. — *Mélanges binaires des trinitronaphtalines (1.3.5) et (1.3.8).*

Ces mélanges présentent une extrême complication ; ils peuvent donner lieu à trois combinaisons moléculaires définies, dont une décomposable par fusion, et qui sont séparées l'une de l'autre par deux points d'eutexie et un point de transition.

L'examen critique des points de fusion montre que les trois combinaisons moléculaires jouissent des propriétés suivantes (voir figure 6) :

L'une d'elles : $(1.3.8)^2$ (1.3.5) est isomorphe de la dinitronaphtaline (1.3.8) et fond à 185°.

L'autre : (1.3.8) $(1.3.5)^3$ fond à 112°,5 et se sépare assez pure des mélanges étudiés, à cause de son faible pouvoir dissolvant, à l'état solide, pour les autres isomères ; elle donne avec la trinitro (1.3.5.) un eutectique fondant à 104° et contenant 22°,5 0/0 de trinitro (1.3.5.) contre 77,5 0/0 de trinitro (1.3.5.). Cet eutectique est formé de cristaux mixtes à 21 0/0 de (1.3.8) et des cristaux presque

purs de la combinaison (1.3.8.) et $(1.3.5)^3$. Cette même combinaison donne d'ailleurs avec un excès de (1.3.8) un autre eutectique fondant à 97° et contenant 36 0/0 de (1.3.8.).

Enfin une troisième combinaison moléculaire : (1.3.8) (1.3.5) est révélée par la courbe des arrêts à 104° ; elle se dissocie avant de se fondre et ne peut être isolée qu'à l'état de cristaux mixtes

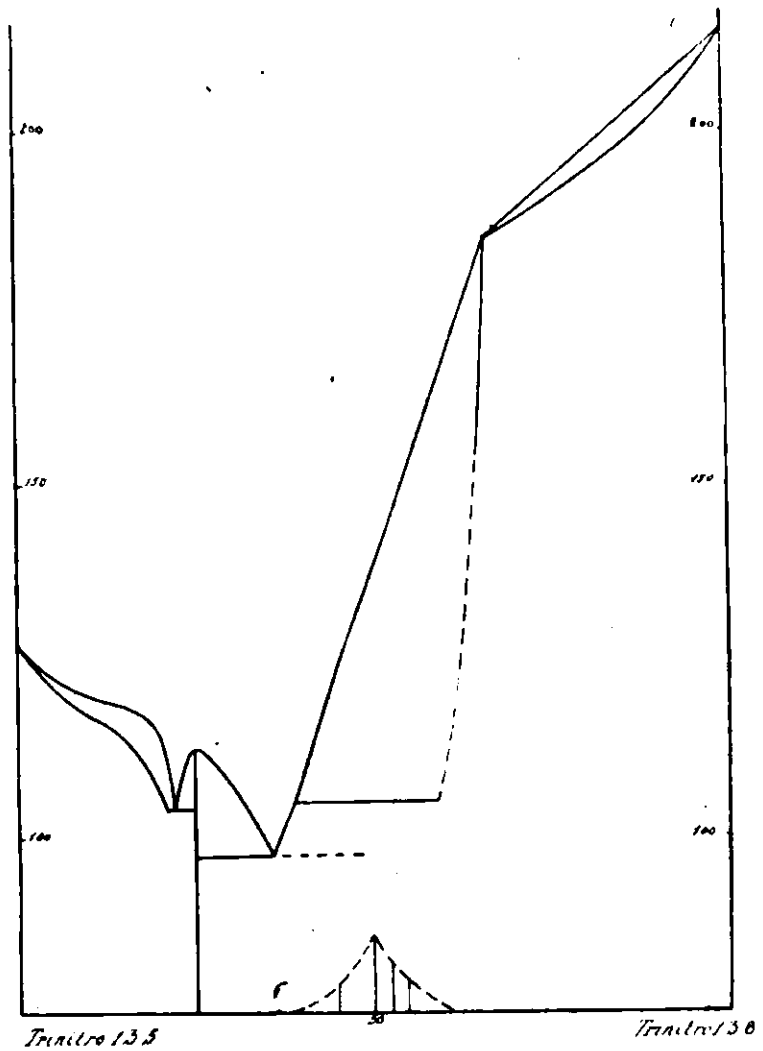


Fig. 6.

contenant un excès de 1.3.5). Ce sont des cristaux qui, avec les cristaux impurs (à 27,5 0/0 de 1.3.8. au lieu de 25 0/0) de la combinaison $(1.3.5)^3(1.3.8)$, concourent à la formation de l'eutectique fondant à 98°, signalé précédemment.

Le point de transition, séparant les cristaux mixtes, isomorphes des deux combinaisons moléculaires (1.3.5) (1.3.8) et (1.3.5) $(1.3.8)^2$ correspond à 39,5 0/0 de (1.3.8) et à la température de 104°.

Trinitro (1.3.8).	Trinitro (1.3.5).	f_1.	f_2.	Observations.
Pour 100	Pour 100			
0.00	100.00	126°0	126°	
9.09	90.91	120,0	118	
16.00	84.00	118,0	113	
20.00	80.00	115,0	106	
21 20	78.80	112,0	104	
22.40	77.60	106,0	104	Palier à 104°.
23.60	76.40	111,0	104	
25.30	74.70	112,5	102	
26.50	73.50	112,0	102	
27.80	72.20	110,5	96	
28.80	71.20	109,0	97	
29.90	70.40	108,0	97	
30.00	70.00	107,0	98	Palier à 97-98°.
32.20	67.80	104,0	96	
34.40	65.60	100,0	97	
36.00	64.00	97,0	97	
40.00	60.00	106,5	99	Palier à 104°. . ε
45.00	55.00	124,0	101	 0,5
50.00	50.00	136,0	104	D'une durée. . 2,3
52.00	48.00	142,5	104	 1,3
55.00	45.00	»	104-105	 1
60.00	40.00	167,0	»	Pas d'arrêt à 104°.
66.00	34.00	182,0	168	
66.66	33.33	185,0	185	
80.00	20.00	197,0	194	
90.91	9.09	206,0	»	
100.00	0.00	214,0	214	

IV. — *Mélanges ternaires des trinitronaphtalines (1.3.5), (1.3.8) (1.2.5).*

La surface de fusion de ces mélanges a pour contours les courbes de fusion des mélanges binaires précédents. Nous avons précisé sa forme intérieure en faisant l'analyse thermique des mélanges de l'isomère (1.2.5) avec un nombre limité de binaires (1.3.5) — (1.3.8), mais nous n'avons pu en général déterminer de façon satisfaisante les températures de solidification finissante. Voici quelques-uns des chiffres obtenus :

Trinitro (1.2.5).	Binaire à : 85 0/0 de (1.3.5). 15 0/0 de (1.3.8).	f_1.	Trinitro (1.2.5).	Binaire à : 75 0/0 de (1.3.5). 25 0/0 de (1.3.8).	f_1.
Pour 100	Pour 100		Pour 100	Pour 100	
10	90	115°	5	95	110°
20	80	115	10	90	105
40	60	115	15	85	106
60	40	117	20	80	107
80	20	120	30	70	110
»	»	»	40	60	110
»	»	»	50	50	113
»	»	»	60	40	116
»	»	»	80	20	120

Trinitro (1.2.5).	Binaire à : 70 0/0 de (1.3.5). 30 0/0 de (1.3.8).	f_1.	Trinitro (1.2.5).	Binaire à : 60 0/0 de (1.3.5). 40 0/0 de (1.3.8).	f_1.
Pour 100	Pour 100		Pour 100	Pour 100	
10	90	102°	10	90	98°
15	85	105	20	80	99
20	80	105	40	60	103
40	60	108	60	40	107
60	40	112	80	20	117
80	20	118	»	»	»

Trinitro (1.2.5).	Binaire à : 48 0/0 de (1.3.5). 52 0/0 de (1.3.8).	f_1.	Trinitro (1.2.5).	Binaire à : 34 0/0 de (1.5.5). 66 0/0 de (1.3.8).	f_1.
Pour 100	Pour 100		Pour 100		
20	80	108°	de 15 à 30	deux couches non miscibles	palier à 137°
40	60	100	20	80	134 (surf.)
60	40	106	40	60	132
80	20	114	50	50	108
»	»	»	60	40	99
»	»	»	65	35	99
»	»	»	70	30	108
»	»	»	80	20	114 arrêt à 101

Trinitro (1.2.5).	Binaire à : 20 0/0 de (1.3.5). 20 0/0 de (1.3.8).	f_1.
Pour 100	Pour 100	
20	80	178°
40	60	168
60	40	125
80	20	110

Grâce à ces sections radiales de la surface de fusion on peut tracer (fig. 7) les isothermes de 10° en 10°, ainsi que ceux de 105° et 115° (en pointillé); c'est sur l'isotherme de 170° environ que se place le

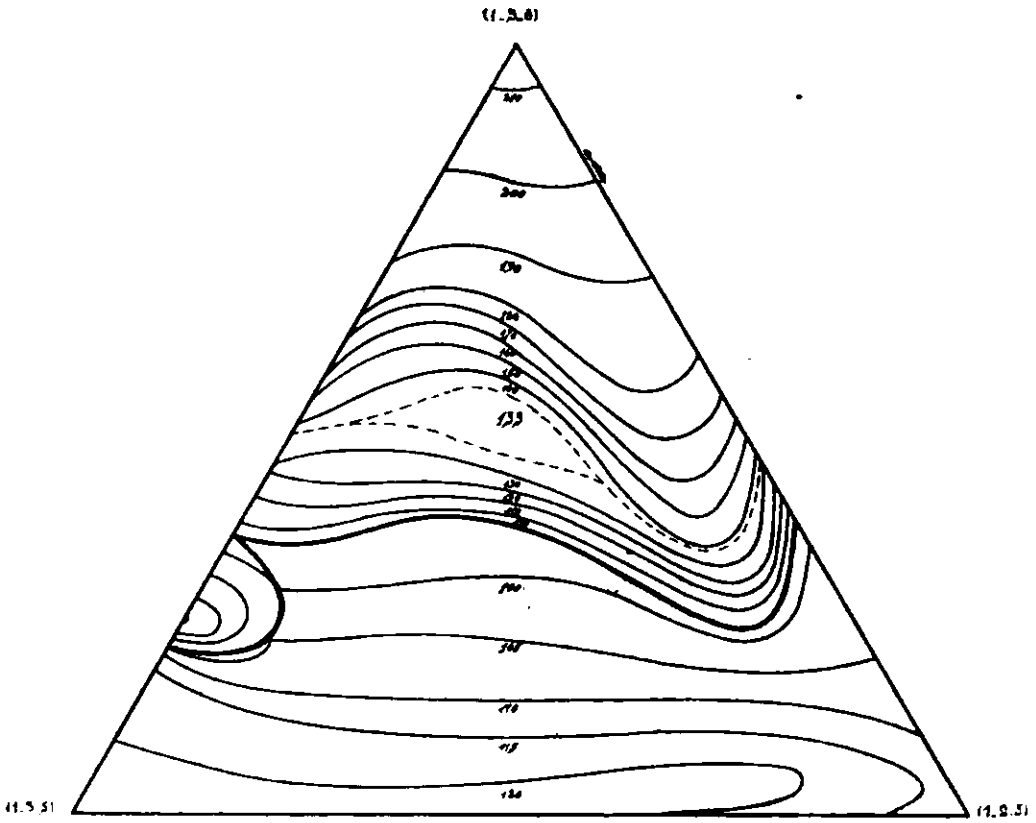


Fig. 7.

point figuratif du mélange ternaire, constituant fondamental des trinitronaphtalines industrielles.

On observe trois nappes principales, séparées par deux vallées eutectiques, dont l'une se confond presque avec l'isotherme de 97°,5, tandis que l'autre entoure le sommet correspondant à la

combinaison moléculaire (1.3.5.)3 (1.3.8.). Nous n'avons pu déterminer la ligne des points de transition séparant les combinaisons (1.3.5) (1.3.8) et (1.3.5) (1.3.8.)^2 et nous hésitons à lui attribuer les deux points d'arrêt isolés constatés dans les mélanges ternaires précédents, aux environs de 104°.

La nappe des cristaux mixtes isomorphes de l'isomère (1.3.8) présente un domaine de non-miscibilité peu étendu de part et d'autre de la droite joignant les points figuratifs de (1.2.5) et de (1.3.5) (1.3.8)^2. Une tendance à cette non-miscibilité de l'isomère (1.2.5) avec les autres combinaisons moléculaires se retrouve dans l'aplatissement très marqué de la surface au voisinage des lignes joignant cet isomère aux combinaisons précitées.

Enfin, l'addition de 6 0/0 de trinitro (1.4.5) qui ramène à la composition du mélange quaternaire fondamental des produits industriels, fait disparaître la non-miscibilité. Nous avons cherché à préciser davantage le rôle de cet isomère dans les mélanges, en examinant, en particulier, s'il était susceptible de donner lieu à des combinaisons moléculaires comme le couple d'isomères (1.3.5) et (1.3.8). Voici les résultats obtenus :

V. — *Mélanges binaires des trinitronaphtalines (1.4.5) et (1.3.8).*

Trinitro (1.3.8).	Trinitro (1.4.5).	f_1.	f_2.	Observations.
Pour 100	Pour 100			
0.00	100.00	147°5	147°5	
10.00	90.00	132,5	130,0	
20.00	80.00	120,0	107,5	
33.33	66.66	113,5	105,0	Arrêt eutectique.
40.00	60.00	127,0	105,0	Id.
60.00	40.00	169,0	153,0	
66.66	33.33	182,0	177,0	
90.00	10.00	207,5	206,0	
100.00	0.00	214,0	214,0	

Il y a donc isodimorphisme avec point eutectique à 105°, pour 29 0/0 de trinitro (1.3.8) ; le mélange eutectique est composé de cristaux à 21 0/0 et à un peu plus de 50 0/0 de cet isomère.

VI. — *Mélanges binaires des trinitronaphtalines (1.4.5) et (1.3.5).*

Trinitro (1.3.5).	Trinitro (1.4.5).	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	147°5	147°5
10.00	90.00	142,0	141,0
20.00	80.00	139,5	138,0
33.33	66.66	136,0	»
40.00	60.00	134,0	132,0
50.00	50.00	131,0	131,0
60.00	40.00	131,0	131,0
70.00	30.00	131,0	130,0
80.00	20.00	131,0	128,0
87.00	13.00	131,0	126,0
95.00	5.00	128,0	125,5
100.00	0.00	125,0	125,0

Il y a donc ici non-miscibilité marquée à l'état liquide ; les deux couches se séparent un peu moins nettement que dans le cas des mélanges ternaires.

VII. — *Mélanges binaires des trinitronaphtalines (1.4.5) et (1.2.5).*

Trinitro (1.2.5).	Trinitro (1.4.5).	f_1.	f_2.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	147°5	147°5
10.00	90.00	140,5	»
20.00	80.00	134,0	»
33.33	66.66	129,5	127,0
40 00	60.00	130,0	126,0
60.00	40.00	130,0	124,0
66.66	33.33	129,5	123,5
80.00	20.00	128,0	121,0
90.00	10.00	124,0	»
100.00	0.00	114,0	114,0

Il y a donc isomorphisme complet mais avec tendance à la non-miscibilité.

En résumé, l'addition de l'isomère (1.4.5) ne risque pas de modifier l'allure générale de la surface de fusion par l'apparition de composés nouveaux. Son seul effet, concurremment à la présence des produits secondaires, est un abaissement de point de fusion jusqu'aux environs de 130-140° des trinitronaphtalines industrielles.

Mélanges industriels.

Les trinitronaphtalines industrielles pouvant encore contenir des dérivés dinitrés, nous avons été amenés à examiner comment ces derniers composés, pris dans les proportions où ils se forment à partir de la mononitronaphtaline, pouvaient abaisser le point de fusion des trinitronaphtalines pures. Dans ce but, nous avons constitué les mélanges des deux compositions :

		Pour 100
	Dinitro (1.5)	40
	Dinitro (1.8)	60
et		
	Trinitro (1.3.8)	56
	Trinitro (1.3.5)	13
	Trinitro (1.2.5)	23
	Trinitro (1.4.5)	8

et constaté que les températures de fusion totale avaient les valeurs suivantes :

Trinitros.	Dinitros.	f_1.	Arrêts.
Pour 100	Pour 100		
0.00	100.00	164°	125°0
9.09	90.91	154	128,0
20.00	80.00	142	125,0
33.33	66.66	121	95,8
40.00	60.00	122	115,0
50.00	50.00	136	100,0
66.66	33.33	150	105,0
90.00	10.00	165	135,0
100.00	0.00	169	145,0

Pour les mélanges à 15 0/0 de dinitro constituant les produits courants, la fusion totale a lieu à 163° ; elle s'abaisserait facilement aux environs de la température habituelle de 130-140° par addition des autres impuretés.

Application à la réception des nitronaphtalines.

La quantité relativement considérable des produits secondaires, contenus dans les produits industriels, empêche d'y retrouver dans toute leur pureté les phénomènes qui accompagnent le refroidissement des mélanges précédemment étudiés ; l'augmentation du nombre de constituants déprime les surfaces de fusion et donne lieu à de fréquents retards de cristallisation.

C'est particulièrement le cas pour les trinitronaphtalines dont la courbe de refroidissement n'offre aucune singularité intéressante, à l'exception peut être d'un arrêt fréquent aux environs de 90°, souvenir de la vallée eutectique obtenue dans l'étude du ternaire (1.3.5) (1.3.8.) (1.2.5).

Cependant, pour les dinitronaphtalines industrielles, l'analyse thermique peut donner souvent quelques indications utiles.

Rappelons tout d'abord que lorsque les cristaux mixtes, déposés trop rapidement d'un mélange binaire, s'accroissent par couches concentriques de composition continûment variable, le liquide restant tend progressivement vers la composition du point de fusion minimum. C'est vers la température correspondante que se terminera la solidification de la masse.

Or, les dinitronaphtalines contiennent généralement un peu de mononitronaphtaline et de trinitronaphtaline par suite de la difficulté qu'il y a à nitrer de façon homogène une masse granulée à peine fluide. On pourra donc, et l'expérience le vérifie, trouver pendant la solidification un rappel des vallées eutectiques que présentent les surfaces de fusion des mélanges ternaires déjà étudiés. On aura donc l'occasion d'observer un arrêt de refroidissement aux environs de 90-95° quand le taux d'azote est un peu élevé et que, par suite, le mélange des dinitro contient un peu de trinitronaphtaline. Au contraire, on observera parfois un arrêt aux environs de 50° quand il y a de la mononitronaphtaline.

Quelquefois même enfin, avec des produits nettement hétérogènes, mais cependant à taux d'azote normal, on rencontre deux points d'arrêt, l'un vers 90°, l'autre vers 50°, qui sont l'indice de la présence simultanée de mono et de trinitronaphtaline dans le produit.

La généralisation de ces résultats fait de l'analyse thermique un moyen non négligeable d'estimer la valeur et la nature des nitronaphtalines industrielles.

N° 45. — Sur l'altération des flacons en verre employés dans les laboratoires; par M. DUBRISAY

(26.3.1920).

Dans des communications antérieures (1), j'ai entretenu la Société d'une nouvelle méthode de volumétrie physico-chimique, basée sur l'étude de la tension superficielle qui se manifeste à la surface de séparation de l'eau et d'un liquide organique (huile de vaseline ou benzine) tenant en solution un acide gras (oléique ou stéarique). Cette tension est abaissée dans d'énormes proportions par la présence de traces d'alcali à la phase aqueuse : il était tout naturel de songer à appliquer ce procédé à l'étude de l'altération des verres dans les opérations du laboratoire, puisque l'on peut mettre cette altération en évidence par la dissolution de soude ou de potasse.

La technique est des plus simples : les variations de la tension superficielle sont suivies par la méthode du poids de la goutte. Il suffit de faire écouler lentement au sein du liquide aqueux à analyser, de la benzine additionnée de 10 0/0 d'acide oléique contenue dans une pipette courbe. On compte le nombre de gouttes correspondant à l'écoulement de 1 cc.; plus ce nombre est grand, plus le liquide aqueux contient d'alcali.

Tous les verres étudiés étaient préalablement lavés, puis remplis d'eau distillée maintenue à l'ébullition pendant 1 heure. Cette opération était répétée 3 fois, et c'est alors seulement que commençaient les mesures d'attaque proprement dites.

J'ai tout d'abord opéré dans un grand ballon de verre blanc rempli de 630 gr. d'eau maintenue à l'ébullition pendant 2 heures, jusqu'à ce que le poids du liquide fut réduit à 245 gr. Le nombre de gouttes qui était dans l'eau distillée de 32,7, passait après cette opération à 65. Le même ballon était rempli d'eau bouillie froide et maintenu bouché à la température du laboratoire : le nombre de gouttes était passé à 36 au bout de 35 jours. L'attaque était donc très faible mais encore appréciable.

On peut d'ailleurs à titre purement indicatif se faire idée de l'ordre de grandeur de la quantité d'alcali dissoute en comparant les tensions superficielles ainsi répérées à celles que l'on observe dans des liqueurs alcalines de titre connu. C'est ainsi que pour la

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1913, t. 13, p. 657.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1914, t. 15, p. 444.

première expérience, on arrive à la conclusion que le liquide obtenu après ébullition correspondait à une solution de soude à $0^{gr},012$ par litre. Pour les 245 gr. restant, cela équivaut à $0^{gr},003$ d'alcali. Comme la surface du ballon était de 314 cc., il en résultait une dissolution totale de $0^{mgr},95$ de soude, ou, en admettant la proportionnalité au temps de $0^{mgr},475$ par heure et par diamètre carré. C'est un nombre comparable à celui qu'indiquent les divers traités.

Ces expériences avaient été faites en 1914. Au cours de l'année 1917 des essais sommaires m'avaient conduit à penser que des vases fabriqués en France pendant la guerre résistaient tout aussi bien que les vases allemands. Des études plus complètes ont confirmé ces résultats.

Les flacons étudiés ont été les suivants :

I. Ballon de verre ordinaire (à titre de comparaison).
II. Fiole conique française.
III. Fiole conique française.
IV. Fiole conique française.
V. Ballon d'Iéna (marque Schott).
VI. Fiole conique de Bohême (Kavallier).

Les trois fioles françaises étaient de marques différentes.

Dans chacun de ces récipients je versais 50 cc. d'eau. Je chauffais au B.-M. pendant une heure environ jusqu'à ce que le volume fût réduit à 10 cc. Je transvasais dans une éprouvette le liquide résiduel, et j'y faisais écouler lentement de la benzine tenant en solution de l'acide oléique. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	Nombre de gouttes pour 1 cc.
Vase n° I	50
— n° II	34
— n° III	37
— n° IV	33
— n° V	34
— n° VI	36

Pour le vase n° IV l'altération est nulle ou du moins échappe à la sensibilité de la méthode. Les vases II et V d'une part, III et VI de l'autre font passer en solution des quantités d'alcali équivalentes et à peine sensibles pour les deux premiers. Le nombre de gouttes observé dans l'eau pure était en effet de 33, do 39 dans une solution à 1/2000 mol. par litre, de 51 dans une solution à 1/1000 mol. par litre.

J'ai ensuite étudié l'attaque de ces mêmes récipients par les solutions alcalines. Pour cela, j'introduisais dans chaque vase 10 cc. de soude normale et 40 cc. d'eau. Je chauffais pendant 1 heure environ en évaporant à presque siccité, puis j'ajoutais 10 cc. d'acide normal, préalablement ajusté soigneusement à la solution de soude. L'altération des parois se manifestait par la présence d'alcali en excès, et, en conséquence par l'accroissement du nombre de gouttes obtenu dans les conditions indiquées.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	Nombre de gouttes.
Vase n° I	Impossible à compter
— n° II	97
— n° III	79
— n° IV	71
— n° V	64
— n° VI	78

La fiole n° V (Iéna) apparaît comme la plus résistante. Vient ensuite le vase n° IV, puis les vases III et VI qui sont équivalents.

N° 46. — Bromuration de l'antimoine en milieu éthéré; par M. A. RAYNAUD.

(19.3.1920)

Dans une série de notes parues aux *Annales de Chimie et de Physique* et aux *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, Nicklès décrit les combinaisons qu'il a obtenues en traitant par les halogènes, en présence de l'éther, certains métaux ou métalloïdes, en particulier le bismuth, l'antimoine et l'étain (1). Je me suis proposé de reprendre, en les précisant, les expériences déjà anciennes de cet auteur.

Mes premières recherches ont porté sur les combinaisons de l'antimoine avec le brome et l'oxyde d'éthyle. Le mode opératoire adopté a été décrit par M. F. Ducelliez (2) : il consiste à placer, dans un matras à fond plat, pour que la surface d'attaque de la poudre métallique soit plus considérable, le métal finement porphyrisé au-dessous d'une couche d'oxyde d'éthyle anhydre (distillé sur le sodium). Le brome sec est ajouté par petites

(1) Nicklès, *Ann. de Ch. et de Ph.* (3) 1862; t. **62**, p. 231; C. R., t. **52** p 396.

(2) F. Ducelliez, Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 1912-1913.

portions et le matras peut être porté ensuite au bain-marie, en le reliant à un réfrigérant ascendant terminé par des colonnes desséchantes.

Quand on ajoute à de la poudre d'antimoine (1) placée sous une couche d'éther, un excès de brome (environ cinq parties de brome pour une partie de métal), on remarque tout d'abord une élévation de température sensible à la main.

La fiole étant placée au bain-marie, l'éther a été maintenu en ébullition pendant trois heures.

En laissant déposer ensuite, il ne tarde pas à se former trois phases :

1° Dans le fond du matras, il se dépose une substance solide, en beaux cristaux, de couleur gris foncé;

2° Il se sépare au-dessus deux couches liquides, dont l'inférieure, dense, présente une coloration rouge foncé, tandis que la couche supérieure, très mobile, est très peu colorée.

La formation de ces trois phases conduit à un système invariant, la température restant constante : la composition de chacune des phases est donc indépendante des proportions de substance employées; elle ne dépend que de la température.

Laissant, pour le moment, de côté l'étude des liquides ainsi obtenus, examinons dans le présent mémoire le corps solide formé dans ces conditions.

Ce corps, gris foncé, bien cristallisé, est assez stable. Récemment préparé, il ne fume pas à l'air. Il est décomposé par l'eau. Ces cristaux, laissés dans la fiole où ils ont été préparés, après décantation des liquides, ne se décomposent que lentement après plusieurs semaines, en mettant en liberté du brome et en dégagant de l'éther.

L'analyse de cette substance, après un séjour de quelques heures sur plaque poreuse, m'a donné la composition suivante :

Sb 0/0	20.5
Br 0/0	66.9
	87.4

Le rapport entre l'antimoine et le brome conduit donc très approximativement à la formule $SbBr^5$ (exactement $SbBr^{4,9}$), mais il existe entre les quantités trouvées et la quantité prélevée une différence de 100-87,4 = 12,6 0/0, qui ne peut être due qu'à l'éther combiné.

(1) L'analyse a montré que cet antimoine était exempt d'impuretés.

Pour le vérifier, ces cristaux, placés dans un petit appareil distillatoire, ont été chauffés graduellement au bain-marie. C'est seulement quand la température atteint 55° au moins, par conséquent bien au-dessus de la température d'ébullition de l'oxyde d'éthyle, que ce constituant volatil commence à se dégager. C'est donc bien de l'éther de constitution, mais si l'on continue à élever la température, on remarque qu'à 87-88°, la substance fond, et elle se décompose alors en mettant du brome en liberté.

Le liquide volatil soigneusement condensé m'a donné, après rectification, un poids qui a atteint 12 0/0 du poids de la substance mise en expérience. Identifié, en particulier, par son point d'ébullition, ce liquide est bien de l'oxyde d'éthyle, très légèrement coloré en jaune par des traces de brome entraîné ; il fume à l'air à cause d'un peu d'acide bromhydrique dissous, cet acide s'étant formé dans une réaction secondaire aux dépens des éléments du brome et de l'éther. La quantité d'éther trouvée correspond donc très sensiblement à la différence constatée après l'analyse des constituants minéraux.

Une autre analyse, effectuée sur un échantillon de la substance solide après un séjour de vingt-quatre heures sous cloche sur plaque poreuse, de façon à bien absorber l'excès de brome que les cristaux auraient pu retenir, a donné une composition constante, Sb = 19,7 0/0 et Br = 66,7 0/0.

On peut donc attribuer à cette substance la formule :

$$SbBr^5, C^4H^{10}O$$

	Trouvé (moyenne des analyses).	Calculé pour $SbBr^5, C^4H^{10}O$.
Sb 0/0	20.1	20.20
Br 0/0	66.8	67.34
Éther (par distillation)	12.0	12.45

Cependant, si on laisse ces cristaux exposés plusieurs semaines sous cloche, dans ces conditions, ils commencent par perdre sur les bords leur couleur foncée, tandis que la plaque poreuse se colore en rouge en absorbant du brome. Ils se désagrègent, paraissent absorbés par la plaque et se transforment finalement en une poudre de couleur claire.

Pour obtenir plus rapidement ce produit de décomposition, on n'a qu'à placer le composé $SbBr^5, C^4H^{10}O$ sous cloche en présence d'acide sulfurique. J'ai obtenu, dans ces conditions, au bout de

quelques jours, cette substance pulvérulente, d'un blanc légèrement jaunâtre, dont l'analyse a donné la composition :

$$SbBr^3$$

C'est du tribromure d'antimoine, anhydre et pur.

Le tribromure est décomposé par l'eau. Chauffé, il fond à 91° et il cristallise par refroidissement en longues aiguilles légèrement rosées (1).

Ce travail montre donc que la molécule de $SbBr^5$, pentabromure d'antimoine, que l'on n'a pu isoler jusqu'à maintenant (tandis que les composés pentafluorés, pentachlorés et même pentaiodés de l'antimoine sont connus), peut exister en combinaison avec l'oxyde d'éthyle, qui lui donne de la stabilité. La molécule organique, ainsi que cela avait été constaté avec d'autres composés, empêche la décomposition :

$$SbBr^5 = SbBr^3 + Br^2$$

La formation du perbromure d'antimoine avait, d'ailleurs, été admise par Berthelot (2) au cours de ses recherches calorimétriques sur l'hydrogène antimonié.

Le composé $SbBr^5$, $(C^2H^5)^2O$ doit aussi être rapproché du composé analogue obtenu par Williams (3), de formule $SbCl^5,C^4H^{10}O$, que cet auteur a décrit comme une poudre cristalline grisâtre, fondant à 68°, et qui se décompose lentement à la température ordinaire, rapidement à 70°.

N° 47. — Recherches sur la cellulose et ses éthers. (I). Précipitation fractionnée des nitrocelluloses ; par M. J. DUCLAUX et Mme E. WOLLMAN.

(24.3.1920)

L'étude de la viscosité des solutions d'éthers de cellulose a déjà fait l'objet de travaux assez nombreux (4). Cette viscosité est, comme l'on sait, extrêmement variable avec la nature de la nitrocellulose et les circonstances de sa préparation. Les causes de ces variations n'ont pas été reconnues jusqu'ici. On sait seulement

(1) Il existe au sujet du point de fusion de $SbBr^3$ des petites divergences entre les auteurs (94° d'après Serullas; 90°, Mac Ivor, Kopp; 93° Cooke).

(2) Berthelot, *Ann. de Ch. et de Ph.* (6) 18; 1889.

(3) Williams, *Bull.* (2) 27; 1877.

(4) Fric, *C. R.*, t. 154, 1912, p. 31. — Baker, *Journ. chem. Soc.*, t. 103, 1913, p. 1653, — Leysieffer, *Kolloidch. Beihefte*, t. 10, 1918, n° 5. — Schwartz, *Moniteur Scientifique*, 1915, p. 49. — Meissner, *Moniteur Scientifique*, 1915, p. 79.

que, d'une façon générale, la viscosité diminue quand la température de nitration augmente. On peut dire aussi que les nitrocelluloses très fortement nitrées donnent le plus souvent des solutions plus visqueuses que celles des nitrocelluloses pour collodion.

Le présent travail établit que tous les échantillons de nitrocellulose sont des mélanges, donne le moyen de séparer les constituants de ces mélanges et fixe les caractères principaux de ces constituants. Son exécution a été facilitée par l'application des principes théoriques et des nouvelles techniques applicables à l'étude des colloïdes. La théorie en particulier a apporté le fil conducteur qui semble avoir manqué jusqu'ici à presque tous ceux qui ont étudié les éthers de cellulose.

Précipitation fractionnée. — La méthode de précipitation fractionnée, qui a été employée avec succès à l'étude d'autres mélanges colloïdaux (albuminoïdes) est applicable aux nitrocelluloses.

Après quelques essais, nous l'avons employée sous sa forme la plus simple. La nitrocellulose est dissoute dans l'acétone et précipitée par l'addition progressive d'eau, ou d'un mélange d'eau et d'acétone contenant suivant les cas une proportion variable de cette dernière. La précipitation par l'eau des solutions acétoniques est une opération bien connue, qui paraît même avoir été appliquée industriellement : mais il ne semble pas que ceux qui l'ont indiquée se soient aperçus que les premières fractions précipitées étaient très différentes des dernières.

Voici un exemple des résultats obtenus :

110 gr. de nitrocellulose du commerce (pour collodion) sont dissous dans 2 litres d'acétone. On ajoute, en agitant continuellement, 1400 cc. d'un mélange d'acétone et d'eau contenant 60 0/0 d'acétone en volume. Il se fait un premier précipité (Fraction 1, pesant 42 gr.). L'addition d'un litre de mélange à 20 0/0 d'acétone amène la formation d'un deuxième précipité. (Fraction 2, pesant 47 gr.). Enfin, en ajoutant une grande quantité d'eau, on a un troisième précipité (Fraction 3, pesant 16 gr,).

Les trois fractions donnent des solutions de viscosités très différentes. Ces viscosités sont, en unités C. G. S,, pour des solutions acétoniques à 2 0/0 :

Nitrocellulose initiale	0,100
Fraction 1	0,317
— 2	0,058
— 3	0,035

Les extrêmes sont dans le rapport de 1 à 9. Nous verrons tout à l'heure que le fractionnement peut être poussé beaucoup plus loin. Les nitrocelluloses sont donc des mélanges et la précipitation fractionnée donne le moyen d'en séparer les constituants.

Ce procédé de séparation réussit avec d'autres solvants et d'autres précipitants. On peut, par exemple, dissoudre dans l'acétate ou le formiate d'amyle (isoamyle) et précipiter par l'alcool aqueux. Il est probable d'après ce que nous savons de la nature des solutions colloïdales qu'il en serait de même avec tous les autres solvants. Le degré de nitration du coton peut être quelconque : du coton nitré au maximum se fractionne comme le coton nitré pour collodion.

Limites du fractionnement. — Les fractions obtenues dans une première opération ne sont pas séparément homogènes. Chacune d'elles peut être fractionnée à son tour. Ainsi dans l'opération décrite plus haut la première fraction (0,317) a fourni une tête de viscosité 0,603 et une queue de viscosité 0,234. Celle-ci à son tour s'est scindée en deux (0,309 et 0,100) et ainsi de suite. Les têtes donnent des solutions de plus en plus visqueuses et les queues des solutions de plus en plus fluides. Les limites obtenues dans cette opération ont été, toujours pour des solutions acétoniques à 2 0/0, d'un côté 0,603 et de l'autre 0,013 : ces nombres sont entre eux comme 46 est à 1.

On peut se demander si, d'un côté ou de l'autre, le fractionnement aboutit à une limite infranchissable. Du côté des grandes viscosités, cela ne semble pas probable : nous avons en tout cas obtenu une nitrocellulose donnant une solution acétonique à 1 0/0 aussi visqueuse que la glycérine puro.

Au contraire, du côté des viscosités faibles, la théorie impose une limite qui correspondra à une viscosité probablement peu supérieure à celle des solutions ordinaires. Le nombre le plus bas que nous ayons obtenu après 10 fractionnements était 0,007 pour une solution à 2 0/0 : cette viscosité était ainsi beaucoup plus faible que celle de l'eau, et ne serait devenue égale que pour une concentration de 5 0/0 environ. On peut juger par là de la différence qui sépare ce produit de la nitrocellulose ordinaire. La quantité obtenue était trop petite pour que nous puissions pousser le fractionnement plus loin. Nous considérons comme certaine, à la suite d'expériences qui seront décrites ultérieurement, l'existence d'une limite correspondant à une nitrocellulose définie, pouvant être extraite d'une nitrocellulose commerciale quelconque, et à laquelle appartiennent des constantes physiques également définies.

Définition d'une nitrocellulose par sa viscosité. — Dans ce qui précède, les nombres donnés pour les viscosités sont ceux trouvés pour les solutions acétoniques à 2 0/0 ; ces nombres n'ont qu'une valeur relative, se rapportant à une concentration déterminée dans un solvant déterminé. On peut les transformer en nombres absolus de la manière suivante :

La viscosité de ces solutions croit très rapidement avec la concentration et affecte en général une allure exponentielle. Elle est grossièrement représentée par la formule connue :

$$\eta = \eta_0 \,.\, 10^{kc}$$

η_0 étant la viscosité du solvant, k une constante et c la concentration. Bien que cette formule ne donne qu'une approximation grossière (1), elle a l'avantage de représenter la viscosité de chaque échantillon de nitrocellulose par un coefficient k indépendant de la concentration. Nous désignerons dans la suite ce coefficient sous le nom de *viscosité spécifique* de la nitrocellulose.

Cette viscosité spécifique est dans une certaine mesure indépendante de la nature du solvant. La même nitrocellulose, dissoute dans des solvants différents, a donné en effet les nombres suivants :

Acétate d'éthyle	29,3
Formiate d'isobutyle	31,0
Formiate de méthyle	28,6
Acétone	30,0
Alcool méthylique	31,6

Les variations par rapport à la moyenne ne dépassent pas 5 0/0. Comme, d'une nitrocellulose à l'autre, les variations du coefficient k peuvent aller de 1 à 50 sinon davantage, on voit que tant qu'il ne s'agit que d'identifier une nitrocellulose nous pouvons considérer le coefficient k comme suffisamment caractéristique, puisqu'il ne dépend ni de la concentration ni du solvant (2).

(1) Baker (*loc. cit.*) représente la viscosité par la formule à deux constantes :

$$\eta = \eta_0 (1 + ac)^k$$

Cette formule est plus exacte que celle du texte. Mais elle contient deux constantes a et k et conduit à des calculs un peu plus longs qui sont ici inutiles. Pour la discussion des faits envisagés, la formule simple suffit.

(2) Dans la formule de Baker c'est le produit ak qui joue le rôle dévolu ici au coefficient k. Baker a trouvé d'un solvant à l'autre d'assez grandes variations du produit ak. Ce point serait donc à revoir si une plus grande précision devenait nécessaire.

Pour en fixer l'ordre de grandeur, voici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus :

Nitrocellulose	la plus visqueuse	K = 370
—	ordinaire du commerce	80
—	la moins visqueuse.....	8

Comme terme de comparaison nous indiquerons que pour des solutions salines ordinaires, les nombres correspondants sont voisins de l'unité.

Un des avantages de l'emploi des coefficients k consiste en ce qu'il permet de calculer la viscosité d'un mélange connaissant celle des constituants. Cette viscosité se calcule par la règle des mélanges. Soient k_1 et c_1, k_2 et c_2, etc. ; les viscosités spécifiques et les concentrations de ces constituants : la viscosité spécifique k du mélange se calculera approximativement par la formule :

$$k(c_1 + c_2 + c_3 + \ldots) = k_1c_1 + k_2c_2 + k_3c_3 + \ldots$$

Soit par exemple le mélange dont le fractionnement a été donné plus haut : les résultats de ce fractionnement étaient :

42 grammes	de nitrocellulose	pour laquelle	$k = 95$
47	—	—	58
16	—	—	47

En calculant par la règle des mélanges on trouve que le mélange avant fractionnement devait avoir $k = 71$; or, l'expérience directe a donné $k = 70$. La concordance est très satisfaisante. On peut voir dans cette concordance la preuve que les diverses nitrocelluloses extraites du mélange y existaient réellement : car si le traitement subi les avait altérées d'une façon quelconque, l'accord entre les nombres théoriques et les nombres expérimentaux ne se retrouverait pas.

Propriétés des diverses fractions. — L'étude comparative des diverses fractions n'est pas achevée. Les résultats obtenus à ce jour sont les suivants :

En premier lieu, contrairement à ce que l'ensemble des travaux antérieurs aurait pu faire croire, la teneur en azote des différentes fractions d'une même opération est sensiblement la même : l'analyse physique de la nitrocellulose ne s'accompagne donc pas d'une analyse chimique, ou du moins si celle-ci se produit, elle est

d'importance absolument secondaire. C'est ce que montrent les nombres suivants :

Nitrocellulose à 170 cc. de NO par gramme...	Fraction 1..	170 cc.
	— 2..	168
	— 3..	170
Nitrocellulose à 197 cc. de NO par gramme...	Fraction 1..	198 cc.
	— 2..	196
Nitrocellulose à 203 cc. de NO par gramme...	Fraction 1..	203 cc.
	— 2..	198

Ne disposant que de petites quantités de matières, nous n'avons pas cherché à effectuer les dosages avec une plus grande précision : la présence d'impuretés qui se concentrent dans les fractions de queue aurait d'ailleurs rendu cette précision illusoire. Les nombres suffisent à mettre hors de doute le point essentiel : la précipitation fractionnée ne classe pas les nitrocelluloses d'après leur teneur en azote (1).

La teneur en cendres a paru la même pour les diverses fractions, mais nous ne considérons pas ce résultat comme définitif : les expériences devront être reprises avec des quantités plus grandes de matières.

Grosseur micellaire. — Comme dans la plupart des cas semblables, le fractionnement par précipitation graduelle réalise en même temps un classement par ordre de grosseur micellaire.

Les solutions visqueuses correspondent aux micelles les plus grosses : les solutions fluides au contraire sont formées de micelles fines. Les solutions visqueuses ne traversent pas les membranes de cellulose préparées par la technique antérieurement décrite (2) : les solutions fluides au contraire ne sont arrêtées que par les ultrafiltres les plus serrés.

En raison de ces différences de grosseur, il est possible de séparer par l'emploi judicieux d'une série d'ultrafiltres ou dialyseurs de porosité décroissante des nitrocelluloses de grosseur micellaire variable. Cette méthode, que nous ne faisons qu'annoncer ici, fera l'objet d'une publication ultérieure : nous indiquerons seulement ici que nous sommes arrivés à obtenir ainsi, plus

(1) D'après Meissner, qui a fait une expérience de précipitation fractionnée de solutions acétoniques, les dernières fractions seraient un peu moins riches en azote que les premières : mais les différences sont insignifiantes et explicables par des erreurs d'expérience ou des impuretés (12.12 0/0 au lieu de 12.26).

(2) Duclaux et Hamelin. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1911, p. 145.

commodément que par la précipitation fractionnée, des solutions à micelles assez fines pour être encore très fluides à la concentration de 15 0/0.

Pression osmotique. — Nous n'avons fait que quelques mesures de pression osmotique. Les résultats obtenus montrent que c'est par la mesure de cette pression que les diverses nitrocelluloses seront le mieux caractérisées et différenciées les unes des autres (1). Ils montrent que, conformément à ce que l'on pouvait attendre, la pression osmotique des solutions acétoniques est d'autant plus forte, à concentration égale, que les micelles sont plus fines et les solutions moins visqueuses. C'est ainsi que, à la température de 25° et pour une concentration de 1.2 0/0, deux fractions consécutives du même fractionnement exerçaient des pressions osmotiques de 43 et de 70 mm. d'eau. Une fraction à micelles très fines, préparée antérieurement et dont la viscosité, notée comme très faible, n'a pas été exactement mesurée, donnait dans les mêmes conditions une pression osmotique de 140 mm. Comme on le voit, les variations sont considérables.

Comme l'on sait, la mesure de la pression osmotique des colloïdes ne donne pas leur véritable poids moléculaire (comme dans le cas des cristalloïdes) mais seulement une limite inférieure de ce poids moléculaire. Pour les trois fractions étudiées plus haut ces limites inférieures sont 70000, 47000 et 21000 correspondant à au moins 270, 180 et 80 groupes en C^6. La micelle la plus fine de nitrocellulose est donc encore très grosse par rapport à une molécule ordinaire.

(Institut Pasteur, 1913-1914.)

N° 48. — Nitration du métanitrotoluène (2); par MM. MARQUEYROL, KOEHLER et JOVINET.

(27.9.1916).

I. — Considérations générales.

Quand on nitre le toluène de manière à obtenir uniquement des composés mononitrés, le produit de la réaction est formé, quelles

(1) D'après De Mosenthal (*Journ. chem. Soc.*, 1911, p. 711) la nitrocellulose dissoute dans l'acétone ne dialyse pas et n'exerce pas de pression osmotique. Ces deux résultats sont inexacts (Duclaux et Wollman, *C. R.*, 1911, p. 1580). Les membranes employées par De Mosenthal (vessie et papier parchemin) ne conviennent pas à des déterminations de ce genre.

(2) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 189, déposé le 27 septembre 1916.

que soient les conditions dans lesquelles est faite l'opération, de 38,5 à 41,7 de paranitrotoluène, de 37,5 à 55,6 d'orthonitrotoluène et de 4,0 à 2,7 0/0 de métanitrotoluène (Hollemann, *Die Direckte Einführung von Substituenten in den Benzolkern*, page 97). Il est utile de connaître les produits auxquels donne naissance le métanitrotoluène quand on prépare le trinitrotoluène symétrique 2.4.6 à partir du mélange des 3 mononitrotoluènes, les méthodes de purification du trinitrotoluène 2.4.6 devant, en effet, être établies en tenant compte des propriétés des corps qui l'accompagnent. C'est pourquoi nous avions entrepris, en 1912, l'étude de la nitration du métanitrotoluène. Nous n'avons pas fait connaître jusqu'ici les résultats que nous avions obtenus car il a été impossible, faute de temps, d'exécuter le programme complet que nous avions tracé et qui comprenait, en même temps que l'étude de la nitration du métanitrotoluène, celle de l'ortho et du paranitrotoluène. La question de la purification du trinitrotoluène 2.4.6 est actuellement à l'étude; afin d'éviter aux chercheurs de refaire le travail qui a été déjà exécuté on a cru utile d'exposer brièvement les résultats que nous avions obtenus.

La méthode d'examen du produit de la nitration du métanitrotoluène a consisté à séparer les différents corps qui s'y trouvent par des séries de cristallisations fractionnées. Cette méthode est certainement très longue et très pénible mais c'est la seule qui puisse fournir des indications exactes et complètes sur la composition du produit brut étudié.

II. — Nitration du métanitrotoluène et étude du produit de la nitration.

1° *Nitration du métanitrotoluène.*

1 partie de métanitrotoluène pur de Kahlbaum est nitrée au moyen du bain suivant :

	Parties.
Acide sulfurique à 96 0/0 SO^4H^2.....	16,00
Acide nitrique à 88 0/0 NO^3H.....	2,25

Température de la nitration : environ 100° (bain-marie bouillant). Durée du chauffage : 8 heures.

Ces conditions sont celles indiquées par M. Koehler pour la préparation du trinitrotoluène 2.4.6 à partir du mononitrotoluène.

Après refroidissement, on sépare par décantation, le liquide acide de la masse solide (H) qui se trouve au fond du ballon; on

verse cet acide dans un excès d'eau et on réunit le produit qui se dépose à la partie principale M.

2° *Séparation des dérivés nitrés.*

La séparation est commencée par des cristallisations fractionnées dans l'alcool à 95° C^r. On obtient ainsi du trinitrotoluène γ qui est l'isomère le plus abondant et un mélange de β et de γ pratiquement indécomposable en ses éléments par la méthode des cristallisations fractionnées. Cette décomposition a pu être réalisée en mettant à profit la remarque suivante : L'isomère γ est en cristaux dont toutes les arêtes ont à peu près les mêmes dimensions tandis que l'isomère β est en longues aiguilles. Il résulte de ce fait que si on agite le mélange des cristaux de β et de γ qui est obtenu par refroidissement de la solution alcoolique et qu'on laisse reposer, les cristaux de l'isomère γ tombent plus rapidement au fond que ceux du β.

Les isomères β et γ étant ainsi grossièrement séparés, on purifie chacun d'eux par cristallisation dans l'alcool.

Après que l'on a extrait du produit brut de la nitration une certaine quantité de β et de γ, il apparaît dans les résidus un 3e isomère que nous appellerons δ. Ce dernier cristallise en aiguilles qui diffèrent nettement des aiguilles du β. Les cristaux de δ sont plus jaunes que ceux du β qui sont à peu près blancs; ils se groupent le plus souvent autour d'un centre, propriété que présentent rarement les cristaux du β.

Quand on a isolé quelques aiguilles de δ, on les purifie par cristallisation et avec les cristaux de δ pur on amorce la cristallisation dans les solutions alcooliques sursaturées obtenues en dissolvant le mélange α, β, δ dans l'alcool. Ce procédé de séparation de δ ne réussit pas à tout coup, mais c'est encore lui qui a donné les meilleurs résultats.

3° *Propriétés des 3 isomères α, β et δ.*

a) On trouvera la description des propriétés du β et du γ dans un travail de Will, paru dans les *Berichte* (année 1914, page 704).

On peut ajouter aux indications de Will que le γ (3.4.6) fournit avec l'aniline, en solution alcoolique, la 3.6-dinitro-4-méthyldiphénylamine peu soluble dans l'alcool et fondant à 145°. Le δ est en longues aiguilles fusibles à 111-112° comme les aiguilles du β, mais le mélange à parties égales de β et de δ fond vers 80°.

b) Analyse du δ et pression dans la bombe. — Trouvé : N 0/0 = 18,50. — Calculé 18,53. Tir dans la bombe de 22 cc. Δ=0,2.

Pressions maxima.

Dérivé γ (3.4.6)	1887 kgs
— α (2.4.6)	1800 —
— δ	1879 —
Dinitro (2.6)	1308 —

Le δ est peu soluble dans l'alcool à froid, soluble à chaud, facilement soluble dans l'acétone.

c) Réactions colorées. — Les réactions colorées suivantes sont beaucoup plus sensibles et plus caractéristiques, surtout pour le β, que les réactions colorées indiquées par Will.

Réactifs. — La soude alcoolique, au lieu de l'ammoniaque et l'acétone purifiée.

1° En solution acétonique additionnée d'une goutte de NaOH alcoolique :

γ	Donne une	coloration	violette qui passe de suite au gris sale.
β	—	—	violette intense.
δ	—	—	rose très faible.

2° En solution acétonique, additionnée de 1/4 environ de son volume d'alcool à 95° C puis d'une goutte de NaOH alcoolique :

γ	Donne une	coloration	bleu violacé.
β	—	—	verte très intense.
δ	—	—	rouge groseille.

4° *Établissement de la constitution des trinitrotoluènes* β, γ et δ.

Pour établir cette constitution, on a préparé à l'état pur les dinitrotoluènes dérivés du méta, en suivant les indications de H. A. Sirks (*Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. **27**, année 1908). On a ensuite transformé ces dinitros purs en trinitros et étudié les produits de la nitration.

Avec le dinitro-3.4, on obtient du β et du γ. Ce résultat confirme entièrement celui de Will.

Avec le 2.5 (ou 3.6), on a surtout du γ, mais l'alcool dans lequel on fait la cristallisation retient un produit qui fond à une température plus basse que le γ, même quand on prend la précaution de renitrer ce produit. Par cristallisation dans l'acide nitrique à 40° Bé, on sépare 2 sortes de cristaux en aiguilles, les uns sont du γ, les autres du δ.

La nitration du 2.3 fournit principalement du β mais aussi, et plus abondamment que dans le cas précédent, du δ.

Il résulte de ces constatations :

1° Que le β qui se fait par nitration du 2.3 et du 3.4 est sûrement du 2.3.4.

2° Que le γ qui se fait par nitration du 2.5 (ou 3.6) et du 3.4 a la constitution 3.4.6.

3° Que le δ qui se fait par nitration du 2.5 (ou 3.6) et du 2.3 a la constitution 2.3.6 ou 2.3.5.

Des essais de nitration du 3.5 dinitrotoluène n'ont pas permis de choisir entre les deux formules, le dinitrotoluène restant inaltéré ou étant détruit quand on le traite par un mélange sulfonitrique.

III. — Résumé.

En résumé la nitration du métanitrotoluène fournit 3 trinitrotoluènes isomères savoir : 2.3.4, 3.4.6, 2.3.6 ou 2.3.5.

Paris, le 9 mai 1916.

N° 49. — Trinitration de l'orthoxylène (1), par MM. MARQUEYROL et P. LORIETTE.

(1.12.1916)

E. Nölting et G. Thesmar indiquent que l'orthoxylène ne peut être trinitré même en employant les agents de nitration les plus énergiques (*Berichte*, t. **35**, (1902). E. Nölting und G. Thesmar : Zur Kenntniss der Nitro und Amidoderivate der Xylole, p. 628).

Au contraire, d'après Arthur William Crossley et Nora Renouf, l'orthoxylène donnerait 2 dérivés trinitrés ; l'un fondant à 72° et l'autre à 115° (*Chemisches Centralblatt*, 1909, t. 1, p. 1320).

Pour trancher la question, on a nitré 35 gr. d'orthoxylène en utilisant le mode opératoire suivant :

a) *Préparation du mononitroorthoxylène.*

On verse dans un ballon :

Orthoxylène pur.....	35 gr.
Acide sulfurique pur à 70 0/0 H^2SO^4....	65

Dans ce mélange on fait couler à une température inférieure à 30° et en agitant mécaniquement 85 gr. du mélange sulfonitrique suivant :

H^2SO^4.....	56
HNO^3.....	28
H^2O.....	16

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 191, déposé le 1er décembre 1916.

On décante le mononitro formé et on le lave à l'eau ordinaire jusqu'à disparition de toute trace d'acidité au tournesol. On le sèche sur le chlorure de calcium et on le pèse.

Poids du mononitroorthoxylène obtenu..... 45gr,2
(produit de couleur orangé)

b) *Préparation du dinitroorthoxylène.*

On fait couler dans 45gr,2 de mononitro, 64 gr. du mélange sulfonitrique suivant :

H^2SO^4	61.2
HNO^3	30.2
H^2O	8.6
	100.0

On agite mécaniquement. Pendant le coulage on maintient la température entre 35° et 50° ; 20 minutes après la fin du coulage on chauffe à 85° et on maintient cette température pendant 1 heure.

Le dinitroorthoxylène cristallise. On le sépare par décantation de la couche d'acide sous-jacente.

c) *Trinitration.*

Dans le dinitro, chauffé à 80°, on fait couler le mélange sulfonitrique suivant :

Acide sulfurique à 100 0/0 H^2SO^4..... 235 gr.
Acide nitrique à 98 0/0 HNO^3..... 67

Quand le coulage est terminé, on chauffe 1 heure à 110°, puis 2 heures à 120°. On agite mécaniquement pendant toute la durée de l'opération. On obtient ainsi une huile qu'on lave à l'eau ordinaire jusqu'à disparition de toute trace d'acidité au tournesol.

Poids de cette huile..... 49 gr.

Au bout de 2 jours, cette huile se prend en masse à la température ordinaire (15-16°).

Analyse du produit de la nitration. — La matière brute est dissoute à chaud (120-130°) dans l'acide sulfurique concentré (96 0/0 de H^2SO^4). Par refroidissement de la solution, il se dépose des aiguilles qui, purifiées par une nouvelle cristallisation dans l'acide sulfurique, fondent à 115° (au Bloc Maquenne). Une 3e cristallisation dans le même solvant ne modifie pas le point de fusion.

La partie restée en dissolution dans l'acide sulfurique est préci-

pitée par l'eau, lavée, séchée puis dissoute dans l'alcool bouillant. Par refroidissement on a des cristaux écaillés, brillants qui fondent à 69-70° (Bloc Maquenne).

Une nouvelle cristallisation dans l'alcool ne modifie pas le point de fusion.

La matière brute est à très peu de choses près, formée uniquement des 2 composés précédents.

Voici les chiffres trouvés pour les taux d'azote de ces différents produits (méthode de Dumas) :

		Pour 100
Produit brut, tel que le fournit la nitration ...		17.34
Produit cristallisé fondant à 69-70°		17.68
Produit cristallisé fondant à 115°		17.58 17.70 17.62
Taux d'azote théoriques .	Dinitroxylène	14.29
	Trinitroxylène.....	17.43

On a donc affaire à des trinitroorthoxylènes. Ces résultats sont confirmés par les tirs dans la bombe ainsi que l'indique le tableau suivant :

	Presssions trouvées.				
	Trinitro-méta-xylène.	Trinitro-para-xylène.	Trinitro-ortho-xylène. P.F. 69-70°	Trinitro-ortho-xylène. P. F. 115°	4.6-Di-nitrométa-xylène.
Bombe de 21cc,415. Amorce de 1 gr. de poudre de chasse extra fine compensée au 1/3 :					
Densité de chargemt.. 0,2	1591kg	1622kg	»	»	»
— — .. 0,3	2945	»	»	»	»
Bombe de 1cc,125. Amorce de 1 gr. de poudre de chasse extra fine compensée au 1/3 :					
Densité de chargemt.. 0,2	1661kg	1670kg	1661kg	1762kg	Pas d'inflammation
— — .. 0,3	3014	3080	3080	3202	1876kg

Paris, le 29 novembre 1916.

N° 50. — Colorants sensibilisateurs dérivés des quinoléines, quinaldines et lépidines contenant les radicaux diméthylamino et diéthylamino ; par H. BARBIER.

(13.3.1920).

Les iodoalcoylates de quinoléine, de quinaldine et de lépidine donnent naissance sous l'action de la potasse caustique, à de belles matières colorantes, nommées cyanines et isocyanines qui sont toutes des sensibilisateurs photographiques et dont quelques-unes ont trouvé d'utiles applications dans la préparation des émulsions photographiques.

Les iodoalcoylates de quinaldine et de lépidine donnent également naissance à des colorants sensibilisateurs par condensation avec la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde en présence d'un agent de condensation tel que la pipéridine.

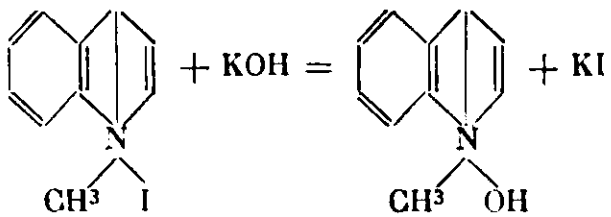
Ce groupe de matières colorantes a suscité un grand nombre de travaux (1), les uns sur l'obtention directe des diverses combinaisons, les autres sur la constitution des cyanines et sur le mécanisme encore obscur de la réaction chimique qui leur donne naissance.

La réaction chimique consiste à faire agir sur un mélange d'un iodoalcoylate de quinoléine avec un iodoalcoylate de quinaldine ou de lépidine en solution alcoolique bouillante une quantité de potasse caustique inférieure à la quantité équivalente d'iode en

(1) WILLIAMS, *Jahresber*, 1856, p. 532; 1860, p. 735.
HOFMANN, *Jahresber*, 1862, p. 351. — *Lond. Rec. soc. Proc.*, t. **11**, p. 410.
SPATEHOLZ, *Ber.*, t. **16**, p. 1847.
HOOGEWERF et van DORP, *Rec. t. c. Pays-Bas*, t. **2**, p. 28; t. **3**, p. 37, 352.
DECKER, *Ber.*, t. **24**, 692; t. **25**, p. 3327; t. **33**, p. 715; t. **35**, p. 3068; t. **36**, p. 2568. — *J. Prakt. Ch.*, t. **45**, p. 16; t. **47**, p. 222; t. **84**, p. 219.
LA COSTE, *Ber.*, t. **15**, p. 186.
NADLER et MERZ, *Zeitschr.*, 1867, p. 343.
MIETHE, *Die chem. Ind.*, t. **26**, p. 54.
MIETHE et BOOK, *Ber.*, t. **37**, p. 2008; t. **38**, p. 3804. — *Phot. Corresp.*, 1905, p. 42; 1906, p. 14.
VALENTA, *Phot. Corresp.*, 1903, p. 359; 1906, p. 132; 1907, p. 449.
KÖNIG, *J. f. Prakt. Ch.*, (2) t. **73**, p. 100; (2) t. **86**, p. 166. — *Phot. Corresp.*, 1903, p. 311; 1904, p. 108; 1905, p. 405; 1906, p. 18.
FREUND, *Ber.*, t. **24**, p. 2732; t. **37**, p. 3334.
HANTSCH, *Ber.*, t. **32**, p. 3117.
REISSERT, *Ber.*, t. **38**, p. 3415.
VONGERICHTEN et HÖFCHEN, *Ber.*, t. **4**, p. 3054.
KAUFMANN et STRÜBIN, *Ber.*, t. **44**, p. 690.
VONDERWAHL, *Ber.*, t. **45**, p. 1404.

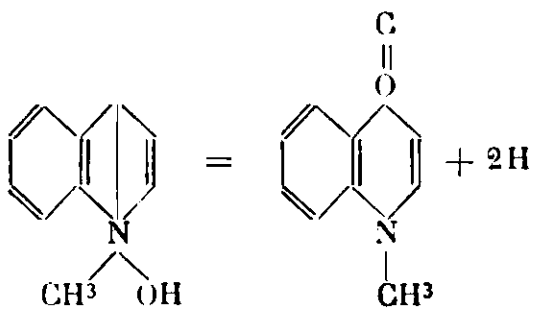
présence. La réaction peut être représentée par le schéma suivant :

(1)



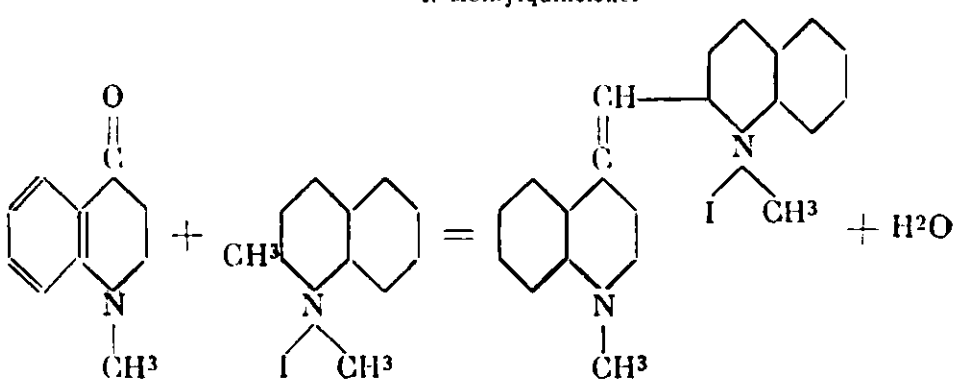
Iodométhylate de quinoléine. Hydrate de N-méthylquinoléine.

(2)



N-Méthylquinolone.

(3)



N-Méthylquinolone. Iodométhylate de quinaldine. Cyanine.

Les lépidines donnent les cyanines bleues, les quinaldines, dans les mêmes conditions donnent les isocyanines rouges.

L'exactitude de cette théorie est loin d'être établie, et on ne sait pas notamment ce que deviennent les deux atomes d'hydrogène en trop dans la formule (2), s'ils restent dans le colorant final, ou s'ils se fixent sur une partie des corps en présence au détriment du rendement qui est toujours faible. Plusieurs théories différentes ont été émises dont la discussion n'est pas utile ici.

Comme l'introduction de groupes de substitution dans les bases employées à la production des cyanines apporte des variations dans le pouvoir sensibilisateur des colorants et que certaines de ces variations sont avantageuses au point de vue de leur utilisation photographique, nous nous sommes demandé si l'introduction d'un groupe auxochrome actif, tel que le groupe $N(CH^3)^2$ dans les

différentes bases quinoléiques qui donnent naissance aux cyanines ne conduirait pas à l'obtention d'une série de colorants nouveaux dont les propriétés sensibilisatrices pourraient présenter quelque intérêt photographique. L'expérience a répondu affirmativement à cette question et la description des colorants nouveaux obtenus ainsi que celles des substances nouvelles qui leur ont donné naissance font l'objet du présent mémoire.

PREMIÈRE PARTIE

Bases quinoléiques qui contiennent le groupement diméthylamino ou diéthylamino.

1° *p-Diméthylaminoquinoléine.*

Cette substance a été préparée et décrite par La Coste (*Ber.*, t. **16**, p. 672) et par Knüpel (*Ber.*, t. **29**, p. 706) qui ont aussi préparé l'iodométhylate.

Iodéthylate de diméthylaminoquinoléine. — Ce corps est obtenu en faisant bouillir pendant plusieurs heures au réfrigérant à reflux la diméthylaminoquinoléine dissoute dans de l'alcool avec son poids d'iodure d'éthyle. Par refroidissement l'iodéthylate cristallise en beaux cristaux rouge-rubis fondant à 212°.

Dosage d'iode. — Calculé pour $C^{13}H^{17}N^2I$: I 0/0, 38.72; trouvé : I 0/0, 38.79.

Nous avons observé que certaines préparations d'iodéthylate nous ont fourni un corps cristallisant en beaux cristaux rouge-rubis tandis que d'autres préparations nous ont fourni un produit pulvérulent de teinte rouge-orangé, se précipitant sous forme de poudre fine ne contenant pas de cristaux définis. Le point de fusion de ces produits variait de 150° à 175°. De ces préparations il nous a été souvent impossible d'extraire par cristallisation fractionnée les gros cristaux fondant à 212°, et, affectés à la préparation des colorants dont il sera question plus loin, les produits pulvérulents ont toujours donné un rendement en matière colorante pure beaucoup plus faible que les gros cristaux à point de fusion élevé. Nous pensons que ces préparations mal cristallisées doivent contenir l'iodéthylate isomère dans lequel l'iodure d'éthyle s'est fixé sur le groupe latéral $N(CH^3)^2$, au lieu de s'être fixé sur l'azote quinoléique. Nous n'avons pas réussi à isoler un isomère défini, toutefois son existence nous est confirmée par celle de l'isomère

correspondant de la diméthylaminoquinaldine que nous avons pu isoler et caractériser et dont il est question plus loin.

Le dosage d'iode dans l'iodéthylate pulvérulent fondant à 175° qui contient probablement le mélange des deux isomères, a donné le chiffre suivant qui indique sensiblement la même composition que celle qui a été trouvée pour l'iodéthylate cristallisé en gros cristaux fondant à 212°.

Calculé pour $C^{13}H^{17}N^{2}I$: I 0/0, 38.72 ; trouvé : I 0/0, 38.53.

Si l'on chauffe la modification pulvérulente de l'iodéthylate fondant à 150° en tube scellé à 170° en présence de son poids d'alcool éthylique pendant 6 heures, on observe que le point de fusion du produit s'est élevé après ce traitement à 175°, et que la transformation de ce corps en cyanine donne un meilleur rendement que le produit initial. Il s'est donc certainement produit pendant le chauffage à 170° une transposition de l'iodure d'éthyle qui a émigré de l'azote latéral à l'azote du noyau. Il n'a pas été possible d'obtenir par ce moyen un produit de point de fusion plus élevé que 175°, probablement parce que la transposition est limitée par la réaction inverse et que la substance qui fond à 175° représente le mélange en état d'équilibre. Cette opération n'a d'ailleurs pas été étudiée à fond.

2° *Diéthylaminoquinoléine.*

Cette substance non encore décrite a été obtenue par l'action de la glycérine sur la *p*-diéthylphénylènediamine en présence d'acide sulfurique et de nitrobenzine.

25 gr. *p*-diéthylphénylènediamine, 60 gr. de glycérine, 50 gr. acide sulfurique conc. et 15 gr. nitrobenzène sont mis à bouillir pendant 3 heures au refrigérant à reflux. Le mélange est ensuite dilué avec de l'eau, on sépare la nitrobenzine en excès par entraînement à la vapeur d'eau, on sursature la solution avec de la soude caustique et on extrait à l'éther ou à la benzine la base huileuse qui s'est séparée. Après distillation du solvant au B.-M. le résidu est soumis à la distillation fractionnée. Vers 260°, il passe un peu de diméthylphénylènediamine non transformée, puis, au-dessus de 300°, la diéthylaminoquinoléine qui cristallise en se refroidissant et qu'on peut purifier par recristallisation dans l'acétate d'amyle ou l'essence de pétrole.

La 6-diéthylaminoquinoléine est constituée par de fins cristaux jaunes qui brunissent lentement à l'air, fusibles à 65°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther acétique, peu solubles

dans l'acétate d'amyle et insolubles dans l'éther de pétrole. Les dissolutions très diluées présentent une belle fluorescence bleue. Point d'ébullition 192-193°, sous 20 mm.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{13}H^{16}N^2$: N 0/0, 14.00 ; trouvé : N 0/0, 13.94

Chlorhydrate. — Cristaux jaunes, très solubles dans l'eau et l'alcool, déliquescents. Desséchés à l'étuve, ils perdent de l'acide chlorhydrique en même temps que de l'eau.

Sel double de platine. — Cristaux jaune-orangé, très peu solubles dans l'eau et l'alcool. Point de fusion 280°.

Picrate. — Point de fusion 196°.

Iodométhylate. — Cristaux rouge-rubis, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Point de fusion 148°.

Calculé pour $C^{13}H^{16}N^2ICH^3$: I 0/0, 37.16; trouvé : I 0/0, 36.93.

Iodoéthylate. — Cristaux rouge-rubis, point de fusion 159°.

3° *6-Diméthylaminoquinaldine.*

Cette base nouvelle a été préparée par l'action de la paraldéhyde sur la *p*-diméthylphénylènediamine en solution chlorhydrique.

24gr,5 *p*-diméthylphénylènediamine sont dissous dans 40 gr. acide chlorhydrique conc. On ajoute 30 gr. de paraldéhyde et on chauffe pendant 2 heures au B.-M. Le produit de la réaction est ensuite versé dans l'eau froide, on sursature avec de la soude caustique, on extrait à l'éther ou à la benzine et on distille. Entre 300 et 330° il distille la diméthylaminoquinaldine brute qu'on purifie par cristallisation dans l'éther acétique. Cette base forme de gros cristaux prismatiques jaunes, fusibles à 101°, dont le point d'ébullition est à 319° sous 760 mm. facilement solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, moins solubles dans l'éther acétique, insolubles dans l'éther de pétrole. Les solutions très diluées dans l'éther et la benzine présentent une belle fluorescence bleue.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{12}H^{14}N^2$: N 0/0, 15.05 ; trouvé : N 0/0, 14.99

Chlorhydrate de diméthylaminoquinaldine.

$$C^{12}H^{14}N^2,HCl + 3H^2O$$

Cristaux jaune-orangé solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Analyse. — H^2O 0/0 : calculé, 19.55 ; trouvé, 19.50. — Cl 0/0 : calculé, 12.84 ; trouvé, 13.20

Sulfate de diméthylaminoquinaldine.

$$(C^{12}H^{14}N^2)^2H^2SO^4 + H^2O$$

Cristaux jaune-orangé, solubles dans l'eau et l'alcool.

Analyse. — H^2SO^4 0/0 : calculé, 20.85; trouvé, 20.78. — H^2O 0/0 : calculé, 3.67; trouvé, 3.69.

Sel de platine de diméthylaminoquinaldine.

$$(C^{12}H^{14}N^2, HCl)^2PtCl^4 + H^2O$$

Cristaux jaune d'or, fusibles à 199°, en se décomposant.

Analyse. — Pt 0/0 : calculé, 23.78; trouvé, 23.84. — H^2O 0/0 : calculé, 4.40; trouvé, 4.70.

Sel de mercure de diméthylaminoquinaldine.

$$(C^{12}H^{14}N^2, HCl)^2HgCl^2 + H^2O$$

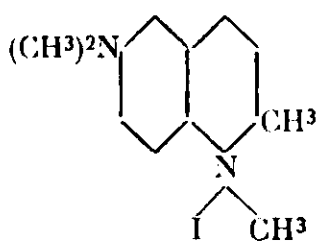
Cristaux rouge-rubis, fusibles à 202°.

Analyse. — Hg 0/0 : calculé, 27.96; trouvé, 27.93. — H^2O 0/0 : calculé, 2.45; trouvé, 2.44.

Picrate. — Aiguilles d'aspect cotonneux jaune d'or, point de fusion 201°.

Iodométhylate de diméthylaminoquinaldine.

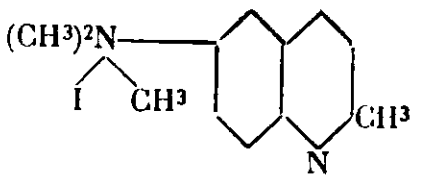
Par ébullition de la diméthylaminoquinaldine avec l'iodure de méthyle il se formé deux isomères que l'on peut séparer par cristallisation fractionnée dans l'alcool.



Cristaux rouge-orangé, fusibles à 230°, sous décomposition, solubles dans l'eau et l'alcool.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{17}N^2I$: I 0/0, 38.72; trouvé : I 0/0, 38.69.

Ce composé doit porter l'iodure de méthyle sur l'azote du noyau quinoléique, car il se prête à la préparation des cyanines.

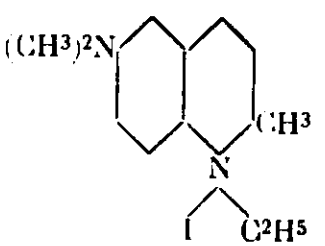


Paillettes incolores par cristallisation dans l'eau ou orangé clair par cristallisation dans l'alcool, point de fusion 190°, solubles dans l'eau et l'alcool.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{17}N^2I$: I 0/0, 38.72; trouvé : I 0/0, 38.58.

Ce composé ne fournissant pas de matière colorante en présence de potasse alcoolique doit porter l'iodure de méthyle sur l'azote latéral.

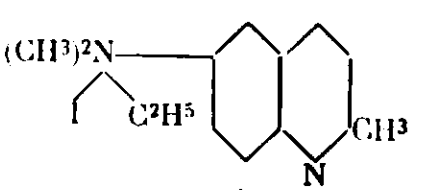
Iodoéthylate de diméthylaminoquinaldine.



Cristaux rouge-rubis, fusibles à 226°, solubles dans l'eau et l'alcool.

Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{19}N^2I$: I 0/0,34.21; trouvé : I 0/0, 34.30.

Fournit des cyanines par condensation en présence de potasse alcoolique.



Cristaux orangé clair, fusibles à 100°, solubles dans l'eau et l'alcool. Ce corps, isomère du précédent, ne fournit pas de cyanines par condensation au moyen de la potasse alcoolique.

Analyse. — Calculé pour $C^{14}H^{19}N^2I$: I 0/0, 34.21; trouvé : I 0/0, 34.16,

Diiodéthylate de diméthylaminoquinaldine.

$C^{12}H^{14}N^2(C^2H^5I)^2$

Obtenu en chauffant l'un ou l'autre des monoiodoéthylates précédents avec de l'alcool et de l'iodure d'éthyle à 130°.

Paillettes rouge-orangé par transparence, à reflets d'acier, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Analyse. — Calculé pour $C^{16}H^{24}N^2I^2$: I 0/0, 51.00; trouvé : I 0/0, 50.94.

4° *6-Diméthylaminolépidine.*

Cette base prend naissance par l'action d'un mélange d'acétone et de méthylal saturé d'acide chlorhydrique gazeux sur la *p*-diméthylphénylènediamine dissoute dans l'acide chlorhydrique conc.

Un mélange de 125 gr. méthylal et 95 gr. d'acétone est saturé d'acide chlorhydrique gazeux. Après 48 heures on y ajoute une solution de 150 gr. diméthylphénylènediamine dans 250 gr. acide chlorhydrique concentré. On chauffe pendant 6 heures au bain d'eau salée; on verse le mélange dans deux litres d'eau, on sépare les matières goudronneuses, puis la solution aqueuse filtrée est saturée de soude caustique.

La base mise en liberté est extraite à la benzine et après distillation du solvant, le résidu est soumis à une distillation brute sans en séparer les portions. Tout le distillat est dissous dans de l'acide acétique à 20 0/0, et cette solution est additionnée de benzaldéhyde en excès. Il se sépare de la benzylidènediméthylphénylènediamine qu'on recueille par filtration et essorage.

La solution aqueuse contient la diméthylaminolépidine qu'on sépare par addition d'un excès de soude caustique et qu'on extrait à l'éther. La solution dans l'éther est séchée sur la potasse solide, l'éther est distillé et le résidu pesé est dissous dans son double volume d'alcool. A cette solution on ajoute une solution alcoolique à 20 0/0 d'acide tartrique en quantité correspondant à une demi-molécule, il se sépare du tartrate de diméthylaminolépidine qu'on essore, lave à l'alcool, recristallise dans l'eau chaude, puis qu'on décompose par la soude caustique. On extrait à l'éther et cette solution fournit la base pure après distillation du dissolvant.

Cristaux prismatiques jaunes. Point de fusion 71°, bout sans décomposition vers 330°. Très soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, la benzine, insoluble dans l'éther de pétrole.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{12}H^{14}N^2$: N 0/0, 15.05; trouvé : N 0/0, 15.14.

Chlorhydrate.

$C^{12}H^{14}N^2,HCl + 2H^2O$

Cristallise en aiguilles de teinte jaune orangé dans l'alcool à 90°. Il perd une partie de son eau de cristallisation quand on l'expose à l'air.

Analyse. — Calculé pour $C^{12}H^{14}N^2,HCl + 2H^2O$: H^2O 0/0, 13.92; trouvé : H^2O 0/0, 13.93. — Calculé pour $C^{12}H^{14}N^2,HCl$: Cl 0/0, 15.95; trouvé : Cl 0/0, 15.67.

Sel de platine.

$(C^{12}H^{14}N^2,HCl)^2PtCl^4$

Se précipite sous forme de poudre de teinte orangée par addition de chlorure de platine à la solution de chlorhydrate. Il se décompose partiellement dans l'eau chaude.

Point de fusion 200°.

Analyse. — Calculé pour $(C^{12}H^{14}N^2,HCl)^2PtCl^4$: Pt 0/0, 24.93; trouvé : Pt 0/0, 25.08.

Sel de mercure. — Poudre jaune d'or, noircit à partir de 180° et fond à 206°.

Iodométhylate de diméthylaminolépidine.

Obtenu par ébullition prolongée de la diméthylaminolépidine avec de l'iodure de méthyle en solution alcoolique. Fins cristaux rouge-brique, solubles dans l'eau et dans l'alcool, noircit et se décompose sans fondre à partir de 270°.

Iodoéthylate de diméthylaminolépidine.

Poudre orangée que nous n'avons pu obtenir en cristaux définis et qui contient probablement un mélange des deux isomères. Point de fusion variable, en moyenne 160°.

DEUXIÈME PARTIE

Colorants issus des bases précédentes.

Avec les iodoalcoylates des quinoléine, quinaldine ou lépidine contenant un groupement dialcoylamino, nous avons préparé toute une série de matières colorantes nouvelles, soit en condensant ces iodoalcoylates entre eux, soit en les employant en mélange avec des iodoalcoylates de bases précédemment connues.

Ces préparations étant semblables dans leurs grandes lignes, et ne comportant que des variantes motivées par des différences de solubilité des colorants, nous décrirons en détail trois types de préparations différentes et nous nous contenterons ensuite de donner la liste des autres colorants que nous avons préparés, liste qui pourrait être encore beaucoup allongée.

1° Cyanine obtenue par condensation d'un iodoalcoylate de diméthylaminoquinoléine avec un iodoalcoylate d'une quinaldine quelconque.

Iodéthylate de diméthylaminoquinoléine (2 mol.).....	13gr,1
Iodéthylate de *p*-toluquinaldine (1 mol.)	6gr,3
Alcool.....	100 cc.

Dans ce mélange bouillant on ajoute le volume voulu de potasse caustique concentrée et titrée pour faire 2gr,24 KOH (2 mol.). On laisse bouillir encore pendant 15 minutes au réfrigérant à reflux et on abandonne au refroidissement lent. La matière colorante se dépose sous forme de cristaux mordorés mélangés avec une substance pulvérulente rouge brique. On essore, on lave avec un peu d'alcool, puis on laisse le mélange sécher à l'air. La matière rouge brique est difficile à séparer par cristallisation parce qu'elle est un peu soluble dans l'alcool chaud et qu'elle recristallise toujours avec la cyanine. Le meilleur moyen de la séparer consiste à faire cristalliser la matière colorante en la dissolvant dans 30 parties d'alcool bouillant et à abandonner la solution filtrée chaude au refroidissement lent. Dans ces conditions la cyanine cristallise en gros cristaux, tandis que la matière rouge se sépare en cristaux pulvérulents légers. Lorsqu'après 12 à 18 heures la cristallisation est terminée, on agite les cristaux dans la solution mère et on abandonne au repos pendant quelques instants. La cyanine formée de gros cristaux tombe rapidement au fond du vase, la matière rouge reste en suspension. On décante le liquide sur un filtre en laissant les gros cristaux au fond du vase. Ceux-ci, agités de nouveau avec la solution mère filtrée lui cèdent une nouvelle quantité de matière rouge et ce traitement est répété jusqu'à ce que toute la matière rouge soit entraînée par lessivage. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool du colorant resté au fond du vase fournit la cyanine pure.

Cette cyanine contient une fois le groupement diméthylamino et est donc l'iodéthylate de diméthylaminoquinoléine *p*-toluquinaldine éthylcyanine.

Elle se présente sous forme de beaux cristaux mordorés insolubles dans l'eau et dans l'éther, très solubles dans le chloroforme. L'alcool en dissout 3 0/00 à 15° et 3 0/0 à l'ébullition.

Dosage d'iode. — Calculé pour $C^{26}H^{31}N^{3}I$: I 0/0, 24.80; trouvé : I 0/0, 24.78

2° Cyanine obtenue par condensation d'un iodoalcoylate de *p*-diméthylaminoquinoléine avec un iodoalcoylate de *p*-diméthylaminoquinaldine.

Iodéthylate de diméthylaminoquinoléine (2 mol.).....	13gr,1
Iodéthylate de diméthylaminoquinaldine (1 mol.).....	6gr,8
Alcool.....	40 cc.

On fait bouillir ce mélange jusqu'à complète dissolution et on ajoute au liquide bouillant la solution aqueuse et concentrée de 2gr,24 KOH, exactement titrée. On laisse bouillir encore pendant 15 minutes au réfrigérant à reflux, on laisse refroidir et on ajoute 120 cc. d'éther. Après 24 heures, on essore la matière colorante qui s'est déposée, on la lave avec très peu d'alcool, puis avec de l'eau et on la met sécher.

Le colorant ainsi obtenu contient des matière goudronneuses et une matière rouge-brique analogue à celle qui se produit dans la préparation de la cyanine précédente. Pour sa purification, on fait bouillir 20 gr. de colorant brut avec 60 cc. d'alcool pendant une demi-heure dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On filtre rapidement la solution bouillante et on l'abandonne au refroidissement lent. Après 24 heures, on essore le colorant qui ne contient plus de matières goudronneuses mais qui contient de la matière rouge que des cristallisations répétées ne peuvent pas éliminer complètement. Pour la séparation de cette impureté on peut opérer des lavages par décantation selon la méthode décrite précédemment. Mais cette méthode se prête moins bien à une bonne séparation en raison de ce que les cristaux du colorant sont plus fins et tombent moins rapidement au fond du vase. Il est préférable de mettre à profit la solubilité de cette cyanine dans l'acide acétique dilué, lequel ne dissout pas la matière rouge. Dans ce but, le produit cristallisé est mis en suspension dans 10 fois son poids d'acide acétique à 10 0/0 et on laisse la dissolution s'effectuer pendant 3 ou 4 heures en agitant de temps en temps. On sépare par filtration la matière rouge restée insoluble, on lave cette matière avec un peu d'acide acétique dilué à 10 0/0 et toutes les solutions filtrées sont réunies et additionnées d'un excès

d'ammoniaque. La cyanine se précipite sous forme de masse goudronneuse violacée qui s'attache aux parois du récipient. On décante sur filtre, on lave avec un peu d'eau et le contenu du ballon bien égoutté est mis à bouillir avec 6 fois son poids d'alcool. On filtre la solution bouillante qu'on abandonne ensuite au refroidissement lent. La cyanine se dépose en beaux cristaux verts brillants tout à fait purs. Ces cristaux sont très solubles dans le chloroforme, solubles à 4 0/0 dans l'alcool froid et à 28 0/0 dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther et dans l'eau.

Cette cyanine est l'iodoéthylate de diméthylaminoquinoléinediméthylaminoquinaldine éthylcyanine et contient donc deux fois le groupement diméthylamino.

3° Colorant obtenu par condensation de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde avec un iodoalcoylate de diméthylaminoquinaldine.

Diméthylaminobenzaldéhyde.....	14gr,9
Iodéthylate de diméthylaminoquinaldine.....	34gr,2
Alcool.....	200 cc.

Ce mélange placé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux est chauffé au B.-M. jusqu'à l'ébullition. On y ajoute 4gr,2 pipéridine et on maintient l'ébullition pendant 3 heures. Après refroidissement la matière colorante est essorée, lavée sur filtre avec peu d'alcool et desséchée à l'air. Pour la purifier on la dissout dans de l'acide acétique cristallisable bouillant en quantité suffisante pour tout dissoudre, on filtre la solution bouillante et on laisse refroidir. Le colorant qui se dépose par refroidissement est enfin dissous dans de l'alcool bouillant dont il se sépare par refroidissement en petites aiguilles vert sombre.

Analyse. — Calculé pour $C^{23}H^{28}N^3I$: I 0/0, 26.85; trouvé : I 0/0, 26.69.

Très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, davantage dans l'alcool bouillant, facilement soluble dans le chloroforme et l'acide acétique chaud.

Nous avons préparé dans des conditions analogues à celles des préparations 1 et 2 les cyanines issues des mélanges suivants :

{ iodéthylate de diéthylaminoquinoléine.
{ iodéthylate de *p*-toluquinaldine.

{ iodéthylate de *p*-toluquinoléine.
{ iodéthylate de diméthylaminoquinaldine.

{ Iodométhylate de diméthylaminoquinoléine.
{ Iodométhylate de *p*-toluquinaldine.

{ Iodométhylate de *p*-toluquinaldine.
{ Iodoamylate de diméthylaminoquinoléine.

{ Iodoéthylate de diméthylaminoquinoléine.
{ Iodométhylate de *p*-toluquinaldine.

{ Iodométhylate de diméthylaminoquinoléine.
{ Iodoéthylate de *p*-toluquinaldine.

{ Iodométhylate de diméthylaminoquinoléine.
{ Iodomethylate de diméthylaminoquinaldine.

{ Iodéthylate de diméthylaminoquinoléine.
{ Iodéthylate de lépidine.

{ Iodoéthylate de dimélhylaminoquinoléine.
{ Iodoéthylate de diméthylaminolépidine.

Iodométhylate de diméthylaminoquinaldine.
Condensé sur lui-même.

Iodoéthylate de diméthylaminoquinaldine.
Condensé sur lui-même.

Iodoéthylate de diméthylaminolépidine.
Condensé sur lui-même.

{ Iodoéthylate de diméthylaminoquinoléine.
{ Iodoéthylate de *p*-toluquinaldine.
{ Formaldéhyde.

{ Iodoéthylate de diméthylaminoquinoléine.
{ Iodoéthylate de diméthylaminoquinaldine.
{ Formaldéhyde.

Iodoéthylate de diméthylaminoquinaldine.
Condensé sur lui-même en présence de formaldéhyde.

Nous avons préparé dans les conditions de la préparation n° 3 les colorants issus de la condensation de la diméthylaminobenzaldéhyde avec les corps suivants :

Iodométhylate de diméthylaminoquinaldine.
Iodométhylate de diméthylaminolépidine.
Iodoéthylate de diméthylaminolépidine.

Les dosages et analyses cités dans ce mémoire ont été effectués par Mlle A. Revaclier et M. A. Barbier, auxquels nous exprimons ici tous nos remerciements.

Travail exécuté dans le laboratoire scientifique
des Usines Lumière, à Lyon.

N° 51. — Sur la présence du cuivre dans l'organisme; par MM. E. FLEURENT et Lucien LÉVI (1).

(3.4.1913).

L'existence du cuivre a été signalée dans le sang des crustacés et de certains mollusques, où il joue le rôle physiologique du fer constitutif du sang des animaux supérieurs.

Dans une précédente étude (2), nous avons nous-mêmes signalé la présence du cuivre dans les cendres de trois échantillons de blé de provenance diverse où nous l'avons rencontré dans les proportions suivantes :

	Cu par kilogr.	
	Matière humide.	Matière sèche.
	mgr	mgr
Blé de la région de Paris	8,6	10,0
Blé russe Ghirka	10,9	11,4
Blé dur de Taganrog	1,8	2,0

Nous avons recherché, par une méthode que nous indiquerons plus tard, le cuivre dans les cendres des divers végétaux suivants où nous avons pu le doser dans les proportions indiquées ci-dessous :

		Cu par kilogr.	
	Eau 0/0.	Matière humide.	Matière sèche.
		mgr	mgr
Feuilles de betterave	87.57	1,7	13,6
Haricots blancs secs	13.00	9,0	10,5
Choux	88.00	1,0	8,3
Seigle	14.04	7,0	8,2
Carottes	87.50	1,0	8,0
Maïs	12.32	6,5	7,4
Pois secs	14.30	6,0	7,0
Pommes de terre	75.30	1,5	6,0
Orge	13.40	5,0	5,8
Racine de betterave	75.00	1,0	4,0

Il semble ressortir, de ce tableau, que le cuivre fait partie intégrante de la cellule de l'organisme végétal et qu'il est possible que, pour l'édification de celle-ci, il joue un rôle catalytique analogue à

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 146 déposé le 3 avril 1913.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1911, t. 9, p. 379.

celui qui résulte, pour le manganèse en particulier, des travaux de M. Gabriel Bertrand.

De plus, si on considère, par exemple, la proportion de cuivre renfermée dans les feuilles et la racine de la même betterave, on trouve que le métal se fixe particulièrement dans la feuille, et qu'ainsi, sa répartition, par voie d'élection, pourrait être différent suivant les organes de la plante considérée.

Nous nous proposons donc de continuer ces recherches dont la base est ainsi posée et de les étendre, en même temps, à la série animale.

Le présent pli cacheté a pour but de fixer les résultats déjà acquis et de nous en réserver la priorité.

N° 52. — Sur la présence du cuivre dans l'organisme végétal et animal; par MM. E. FLEURENT et Lucien LÉVI.

(27.2.1919)

L'étude qui fait l'objet du pli cacheté déposé le 3 avril 1913, dont nous avons demandé l'ouverture, a été continuée au cours des années 1913 et 1914 et nous donnons ci-dessous les résultats nouveaux auxquels elle a conduit.

Elle a été interrompue par la guerre, les auteurs ayant été l'un comme l'autre, depuis août 1914, occupés d'une manière absolue par d'autres travaux.

Depuis cette date MM. Maquenne et Demoussy (1) ont poursuivi, sur la même question, des recherches systématiques qui les ont conduits à des déductions sur lesquelles nous n'avons pas l'intention d'empiéter.

La publication que nous faisons de nos résultats, obtenus par l'emploi de la méthode électrolytique appliquée avec toutes les précautions nécessaires, n'a donc pour but que de fournir, sur le sujet, de nouveaux éléments d'appréciation.

A côté, en effet, de la proportion de cuivre contenu dans différentes graines de plantes dont la plupart ont été étudiées par MM. Maquenne et Demoussy, les dosages que nous avons effectués sur diverses variétés de champignons indiquent, pour ces derniers, la fixation d'une proportion de cuivre beaucoup plus importante que dans les végétaux ordinaires.

D'autre part, les études commencées sur diverses substances

(1) *C. R.*, 10 mars et 24 novembre 1919 et 12 janvier 1920.

animales, lait, jaune d'œuf, poisson, viande, semblent indiquer que la cellule animale elle-même assimile des quantités relativement élevées de ce métal.

Ce qui tendrait à prouver que, comme l'arsenic, le cuivre fait partie intégrante de tous les organismes, y jouant peut-être, comme le font remarquer MM. Maquenne et Demoussy à la fin de leur dernière note, un rôle physiologique qui reste à déterminer.

Nota. — Les champignons divers, les sphaignes, la bruyère, les lichens, les mûriers et mûres, ont été récoltés en 1913 en pleine forêt des Vosges, c'est-à-dire qu'ils ont poussé à l'abri de toute souillure artificielle de cuivre.

Dans le tableau suivant la quantité de cuivre est exprimée en milligrammes par kilogramme de matière humide et sèche.

	Matière humide.	Matière sèche.
	mgr	mgr
Choux (autre échantillon)	1,0	8,0
Pois verts (grains)	0,2	2,0
Pois verts (gousses)	0,5	3,3
Fraises	0,8	7,7
Asperges	0,5	6,8
Sphaignes	3,6	7,4
Bruyère	0,9	1,8
Lichens	3,0	5,3
Mûrier	1,7	4,3
Mûres	0,4	3,1
Paille de blé	2,0	2,3
Agaric comestible (acheté dans le commerce)	5,2	34,0
Lactaire poivré	1,3	12,1
Lycoperdon ciselé	12,0	30,1
Hypholome en touffes	1,2	17,7
Scléroderme vulgaire	1,1	4,5
Amanite tue-mouches	2,2	37,2
Cortinaire purpurin (variété bleue)	1,8	19,5
Clavaires mélangés	2,5	18,8
Clavaire formosa	1,0	14,2
Boletus edulis	3,2	35,3
Hydnum repandum	3,3	35,7
Cantharellus cibarius	0,5	4,3
Maquereau	8,6	45,7
Lait (par litre)	1,4	»
Jaune d'œuf	»	20.0
Viande de cheval	6,0	22,0

N° 53. — Analyse des poudres et explosifs. Différenciation de la trinitroglycérine et du dinitroglycol (1); par MM. MARQUEYROL et E. GOUTAL.

(25.12.1918)

I. — GÉNÉRALITÉS

Pour faire l'analyse d'une matière contenant de la nitroglycérine, on divise d'abord les corps qui entrent dans la composition de cette matière en trois groupes de substances :

Groupe I. — Substances solubles dans l'éther éthylique anhydre.

Groupe II. — Substances insolubles dans l'éther anhydre, solubles dans l'eau froide ou chaude.

Groupe III. — Substances insolubles dans les deux dissolvants précédents.

Dans la plupart des cas, l'analyse des groupes II et III ne présente pas de difficultés sérieuses. L'analyse du groupe I est plus délicate.

Il est évidemment impossible d'indiquer, pour l'analyse des poudres et des explosifs, des règles s'appliquant à tous les cas qui se rencontrent dans la pratique.

On se contentera de donner quelques indications générales sur l'analyse de l'extrait éthéré.

Un procédé très commode pour rechercher les corps qui sont associés à la nitroglycérine, dans l'extrait éthéré, consiste à traiter ce dernier (2), par l'acide nitrique pur à 40° B°, à la température du B.-M. La nitroglycérine est détruite; en versant la liqueur nitrique dans un excès d'eau, la vaseline, les corps aromatiques nitrés, l'hexanitrodiphénylamine, etc. sont précipités et il est très souvent possible de procéder immédiatement à une séparation mécanique de ces corps, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à l'action de différents dissolvants.

Il est d'ailleurs nécessaire de vérifier les résultats fournis par l'analyse qualitative de l'extrait éthéré, en procédant sur cet extrait à des dosages d'azote, par des méthodes qui pourront varier avec sa composition.

(1) Ce mémoire faisait partie du pli cacheté n° 222, déposé le 25 décembre 1918.

(2) Cet extrait a été préalablement séché jusqu'à poids constant, sous un dessiccateur à acide sulfurique, *à la pression ordinaire*. Il est versé *par petites portions* dans l'acide nitrique chaud.

II. — DIFFÉRENCIATION DE LA TRINITROGLYCÉRINE ET DU DINITROGLYCOL

La question s'est posée de voir comment on peut différencier la trinitroglycérine et le dinitroglycol, ces deux corps ayant des taux d'azote à peu près identiques.

Nous avons pu établir une méthode simple d'identification, en utilisant leurs seules propriétés physiques.

Nous avons comparé en particulier :

1° Les pertes que peuvent subir ces deux composés nitrés, par évaporation spontanée à la température et à la pression ordinaires, en atmosphère sèche.

2° L'abaissement du point de congélation de leurs solutions dans la benzine (méthode cryoscopique).

A. — Pertes par évaporation spontanée.

Des quantités égales de trinitroglycérine et de dinitroglycol (1) ont été placées dans des cristallisoirs identiques, de 60 millimètres de diamètre et de 35 millimètres de hauteur, préalablement tarés, sous des dessiccateurs à acide sulfurique (pression normale, température moyenne 12°).

La trinitroglycérine n'a pas sensiblement varié de poids en vingt jours.

Le dinitroglycol a perdu très régulièrement 12 mmgr. par 24 heures.

Des mélanges de trinitroglycérine et de dinitroglycol, soumis aux mêmes essais, ont subi des pertes de poids proportionnelles à leurs teneurs en dinitroglycol.

Les pertes par 24 heures ont été en effet :

75 0/0 de dinitroglycol..... 25 0/0 de trinitroglycérine.....	9 mgr.
50 0/0 de dinitroglycol..... 50 0/0 de trinitroglycérine.....	6 mgr.
25 0/0 de dinitroglycol..... 75 0/0 de trinitroglycérine.....	3 mgr.
10 0/0 de dinitroglycol..... 90 0/0 de trinitroglycérine.....	$1^{mgr},2$

(1) Le dinitroglycol a été préparé en passant par le bromure d'éthylène et la diacétine du glycol et saponifiant cette dernière à l'aide de chaux éteinte (Th. Weyl; *Die Methoden der Organischen Chemie*, Leipzig, 1910, t. 2,

Il résulte de ces premiers essais que, dans les conditions précédemment indiquées, une perte de poids régulière de l'extrait éthéré d'une poudre, conduit à soupçonner dans cet extrait, la présence de dinitroglycol et que l'ordre de grandeur de cette perte permet de chiffrer, tout au moins approximativement, la teneur de l'extrait en dinitroglycol.

B. — Déterminations cryoscopiques.

Comme solvant de chacun des composés nitrés ci-dessus, on a employé de la benzine purifiée (point de congélation 5°,20) à raison de 10 gr. de benzine pour 1 gr. de trinitroglycérine ou de dinitroglycol.

Les points de congélation trouvés ont été :

Pour la solution de trinitroglycérine.	3°07 (abaissement 2°13)
— dinitroglycol....	2,11 (abaissement 3°06)

Des mélanges de trinitroglycérine et de dinitroglycol, étudiés dans les mêmes conditions, ont donné :

75 0/0 de dinitroglycol..... 25 0/0 de trinitroglycérine	2°37 (abaissement 2°83)
50 0/0 de trinitroglycérine ..... 50 0/0 de dinitroglycol.....	2°61 (abaissement 2°59)
75 0/0 de trinitroglycérine ..... 25 0/0 de dinitroglycol.....	2°84 (abaissement 2°36)
90 0/0 de trinitroglycérine ..... 10 0/0 de dinitraglycol.....	2°98 (abaissement 2°22)

En traduisant graphiquement les résultats précédents, on trouve pratiquement une droite.

Ces résultats, qui étaient à prévoir, montrent qu'il est facile de déterminer, par la méthode cryoscopique, la composition des mélanges de trinitroglycérine et de dinitroglycol. L'approximation est suffisante pour la pratique courante de l'analyse des poudres.

C. — Perturbations apportées par la présence de quelques corps, fréquemment associés à la trinitroglycérine.

Dans le but de rechercher l'action perturbatrice que pourrait exercer sur ces déterminations la présence de quelques corps

7.10, p, 773). Le glycol, purifié par lavages à l'éther, puis rectification, a été nitré à froid en employant pour une partie de glycol, sept parties d'un sulfonitrique renfermant 66,7 0/0 d'acide sulfuriqne à 94 0/0 de SO^4H^2 et 33,3 0/0 d'acide nitrique à 94 0/0 de NO^3H. Le taux d'azote a été trouvé égal au chiffre théorique.

solubles dans l'éther et que l'on rencontre le plus fréquemment dans les poudres, nous avons préparé un certain nombre d'extraits éthérés synthétiques :

		gr
a)	Nitroglycérine	3,600
	Vaseline	0,400
b)	Nitroglycérine	3,840
	Diphénylamine	0,160
c)	Nitroglycérine	3,360
	Diméthyldiphénylurée (symétrique)	0,640
d)	Nitroglycérine	3,360
	Diéthyldiphénylurée (symétrique)	0,640
e)	Nitroglycérine	3,000
	Dinitrotoluène (1.2.4)	2,000

et, d'autre part,

		gr
a')	Dinitroglycol	3,600
	Vaseline	0,400
b')	Dinitroglycol	3,840
	Diphénylamine	0,160
c')	Dinitroglycol	3,360
	Diméthyldiphénylurée (symétrique)	0,640
d')	Dinitroglycol	3,360
	Diéthyldiphénylurée (symétrique)	0,640
e')	Dinitroglycol	3,000
	Dinitrotoluène (1.2.4)	2,000

1° Pertes par évaporation spontanée.

Les mélanges précédents, abandonnés en atmosphère sèche, dans les conditions indiquées, n'ont pas sensiblement varié de poids, lorsqu'ils contenaient de la nitroglycérine: ils ont, par contre, perdu de 12 à 13 mmgr. par 24 heures, dans tous les cas où le dinitroglycol remplaçait la trinitroglycérine.

Les conclusions du paragraphe A restent donc entières, en présence des substances mentionnées ci-dessus.

2° *Déterminations cryoscopiques.*

La vaseline et le dinitrotoluène se séparent en grande partie à l'état solide, au cours de l'évaporation de l'éther, et, l'on peut prélever facilement, à l'aide d'une pipette, la portion restée liquide, et la soumettre à une détermination cryoscopique. La diphénylamine et les urées substituées restent au contraire, en solution.

En dissolvant dans 10 parties de benzine, une partie de dinitroglycol ainsi séparé, on a obtenu :

a') Après séparation de la graisse insoluble :

Point de congélation	2°15
Abaissement	3,05

b') En présence de diphénylamine :

Point de congélation	2°13
Abaissement	3,07

c') En présence de diméthyldiphénylurée :

Point de congélation	2°26
Abaissement	2,94

d') En présence de diéthyldiphénylurée :

Point de congélation	2°26
Abaissement	2,94

e') Après séparation du binitrotoluène insoluble :

Point de congélation	2°25
Abaissement	2,95

La solution de trinitroglycérine, obtenue dans les mêmes conditions, a donné :

a) Après séparation de la graisse insoluble :

Point de congélation	3°10
Abaissement	2,10

b) En présence de diphénylamine :

Point de congélation	3°07
Abaissement	2,13

c) En présence de diméthyldiphénylurée :

Point de congélation	3°11
Abaissement	2,09

d) En présence de diéthyldiphénylurée :

Point de congélation	3°12
Abaissement	2,08

e) Après séparation du binitrotoluène insoluble :

Point de congélation	3°00
Abaissement	2,00

Les légères perturbations observées en présence de ces divers corps étrangers ne peuvent d'ailleurs pas tromper l'opérateur, car il est nécessaire, avant toute autre chose, de procéder à la détermination, dans l'extrait éthéré, des corps autres que le dinitroglycol et la trinitroglycérine. Cette détermination faite, l'interprétation des résultats fournis par l'essai cryoscopique ne présente plus aucune difficulté.

N° 54. — Dosage direct du fulminate de mercure dans les compositions pour amorçages (1); par M. MARQUEYROL

(25.12.1918.)

Nous croyons devoir indiquer la méthode que nous employons pour le dosage direct du fulminate de mercure dans les compositions pour amorçages. Cette méthode est d'ailleurs connue de la plupart des usines qui ont à fabriquer ces compositions.

Principe. — Une solution étendue de cyanure de potassium dissout très facilement le fulminate de mercure et si on soumet la solution cyanurée à l'électrolyse, tout le mercure se dépose.

Mode opératoire. — On traite 1 gr. à 1gr,5 de matière par 25 ou 30 cc. de solution cyanurée renfermant 5 gr. environ de KCN pour 100 cc; on filtre, on reçoit le filtrat dans le creuset de l'appareil Riche, on lave sur le filtre avec quelques cc. de solution cyanurée et on électrolyse en employant deux éléments d'accumulateurs et en déposant le mercure sur le creuset. Ce mercure est assez adhérent pour pouvoir être lavé à l'eau. On lave ensuite avec quelques cc. d'alcool pour chasser l'eau, on sèche sous un dessicateur à H^2SO^4 et on pèse.

Du poids de mercure obtenu on déduit le poids de fulminate.

(1) Cette note faisait partie du pli cacheté n° 222 déposé le 25 décembre 1918.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Actions des rayons ultra-violets sur le lévulose; A. RANC (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. **1**, p. 26; 4.1914). — Voir *Bull.* (4), t. **20**, p. 736. R. FABRE.

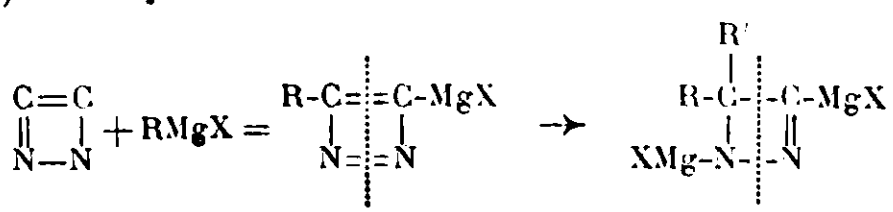
Sur les spectres d'arc direct des métaux à point de fusion peu élevé; A. de GRAMMONT (*C. R.*, t. **170**, p. 31; 1.1920). — Les spectres d'arc ne doivent pas être considérés comme invariables et toujours identiques à eux-mêmes. Ils peuvent offrir de notables variations, non seulement dans les intensités de certaines raies mais aussi dans l'apparition de celles-ci. Ces variations sont étroitement dépendantes de l'intensité du C^t qui alimente l'arc. R. FABRE.

Sur l'émission aux températures hautes de particules positives lumineuses par les métaux alcalins; C. A. HEMSALECH (*C. R.*, t. **170**, p. 44; 1.1920). — Parmi les métaux alcalins, tous les éléments émettent des particules positives; et pour une valeur de T donnée, l'extension et le développement des trajectoires lumineuses varient en raison directe des poids atomiques. A 2700°, p. ex., les trajectoires des particules positives émises par Li sont à peine perceptibles, tandis que celles données par Cs accusent un développement considérable. La T critique, à laquelle l'émission de ces particules positives devient appréciable, varie en raison inverse de poids atomiques. Elle est de 2700° pour Li et de 1900° pour Cs. R. FABRE.

Action du cyanogène et de ses halogénures sur les organomagnésiens mixtes. Nouvelles méthodes de synthèse des nitriles et des cétones; nouvelle méthode d'introduction d'un halogène dans une molécule organique (2e mémoire); **V. GRIGNARD, BELLET** et **Ch. COURTOT** (*Ann. de Chim.* (9), t. **12**, p. 364-394). — Si les halogénures de cyanogène possèdent, à l'état libre, la forme carbylamine, les organomagnésiens tautomérisent presque complètement CNCl dans la forme nitrile; ils tautomérisent peu le bromure et pas du tout l'iodure. Les magnésiens

cyclaniques tautomérisent très peu le chlorure. CNBr et CNI, en réagissant sous leur forme carbylamine, fournissent une nouvelle méthode d'introduction d'un halogène dans une mol. org. Le chlor. de cyanogène réagit sur les organomagnésiens gras et aromatiques, sous la forme nitrile. Dans une première phase, il se forme un nitrile, ce qui fournit une méthode générale de remplacement par (CN) d'un (H) actif dans les séries grasse et aromatique (dér. indéniques, carb. acétyléniques vrais, etc.). Dans une deuxième phase, on obtient une cétone, avec des résultats de même ordre que dans la méthode à (C^2N^2) de Blaise, NCCl ayant l'avantage d'être très sol. dans l'éther. Ces résultats s'interprètent facilement si l'on adopte pour le chlorure de cyanogène la formule cyclique de Guttmann, $C\begin{cases}\diagup Cl \\ \diagdown N\end{cases}$, pouvant prendre à volonté la forme nitrile ou la forme carbylamine. Dixon et Taylor (*Journ. Chem. Soc.*, **1913**, p. **943**) ont proposé par analogie pour le cyanogène, la formule : $\begin{matrix} C = C \\ \| \quad\; \| \\ N - N \end{matrix}$ qui permet d'interpréter la réaction générale de fixation de (CN) de la façon suivante :

$$\begin{matrix} C = C \\ \| \quad\; | \\ N - N \end{matrix} + RMgX = \begin{matrix} R\text{-}C = \vdots = C\text{-}MgX \\ | \quad\; | \\ N = \vdots = N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ | \\ R\text{-}C\text{-}\vdots\text{-}C\text{-}MgX \\ | \quad\; \| \\ XMg\text{-}N\text{-}\vdots\text{-}N \end{matrix}$$



R. FABRE.

Sur la stabilisation de l'acroléine (V). Action stabilisante des corps à fonction phénolique ; Ch. MOUREU, CH. DUFRAISSE, P. ROBIN et J. POUGNET (*C. R.*, t. **170**, p. 26; 1.1920). — On ne peut utiliser une substance pour stabiliser l'acroléine, que si l'on a, au préalable, constaté qu'elle jouit de la propr. de ralentir considérablement la form. spontanée de disacryle. En outre, elle ne doit pas favoriser la form. de résine sol. Les phénols jouissent de cette propr. La prés. de plusieurs fonctions phénoliques accroît le pouvoir stabilisant, sauf en pos. méta. L'éthérification de (OH) supprime ce pouvoir. La pyrocatéchine agit mieux que le gaïacol, le vératrol ayant une action nulle. L'activité des ac. phénols est intermédiaire entre celle de $C^6H^5CO^2H$ et des phénols à fonction simple corresp. Tous les comp. phénoliques entravent l'action de la chaleur et de la lumière, qui tendent l'une et l'autre à accélérer la transf. en disacryle. Les phénols, tels que pyrogallol, pyrocaté-

chine, hydroquinone, ac. gallique, altèrent d'une façon absolument négligeable l'acroléine, avec form. de résine sol., aux conc. de 1/250 à 1/4000. R. FABRE.

Recherche sur la constitution de la dypnopinacone et de ses dérivés (4e mémoire); **M. DELACRE** (*Ann. de Chim.*, (9), t. **12**, p. 394-425). — Les conclusions de ces recherches ont été données au *Bull.* (4), t. **23**, p. 84. R. FABRE.

Note de laboratoire sur les bipicrates d'arginine et d'histidine; **L. HUGOUNENQ** et **G. FLORENCE** (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. **1**, p. 102; 10.1919). — Ces comp. ont été obtenus par action de l'ac. picrique en sol. éthérée sur les monopicrates. *Bipicrate d'arginine*, $[C^6H^2.OH.(NO^2)^3]^2C^6H^{14}N^4O^2$, fines aig. légères, très sol. H^2O. *Bipicrate d'histidine* $[C^6H^2.OH.(NO^2)^3]^2C^6H^9N^3O^2.5H^2O$, longues aig. fines, jaune d'or. F. 77°, s'effleurissant facilement à l'air. Le *bipicrate d'ornithine* $[C^6H^2.OH.(NO^2)^3]^2.C^5H^{12}N^2O^2$, crist. tabulaires, F. 194°, identique à celui de Kossel. Le bipicrate de lysine n'a pu être obtenu. Il est vraisemblable que c'est sur le groupe cyanamide de l'arginine, et sur le noyau imidazol de l'histidine qu'une des 2 mol. d'ac. picrique est attachée. R. FABRE.

Sur le mécanisme de quelques phénomènes d'oxydation et de réduction dans les tissus de la pomme et d'autres végétaux; **J. WOLFF** (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. **1**, p. 3; 5.1914). — En humectant des tranches fraîches de pommes de sol. d'amidon et de Kl, il se produit plus ou moins rapidement une col. bleue, en relation avec l'action de l'oxydase. L'ac. du fruit, qui n'empêche pas l'oxydation, permet la prod. de phénomènes de réduction qui sont sous la dépendance de la form. du pigment. Le départ d'I est dû à ce que le pigment fourni par l'oxydase a été réduit par H de HI, liberé par l'ac. du fruit. Il existe d'ailleurs dans la pomme une mat. réductrice agissant sur le pigment comme HI. Cet essai peut être reproduit *in vitro*. A 4 cc. de sol. sat. de gaïacol on ajoute 1 gtte $C^2H^4O^2$, 4 gttes Kl 1/20, et 1 gtte macération diastasique. On divise en 2 portions. Dans l'une on ajoute une sol. d'amidon, qui, bleuissant, prouve le phén. de réduction et dans l'autre, on constate l'oxydation par form. de tétragaïacoquinone. R. FABRE.

Fixation du calcium par les plantes calcifuges; **Mlle T. ROBERT** (*Bull. Soc. chim. Biol.*, t. **1**, p. 85; 6.1914). — Les plantes calcifuges sont riches en Ca; en taisant des cultures sur milieu liquide

et sur substratum solide, on voit que pour une même teneur du milieu en Ca, les calcicoles en fixent le moins, et les calcifuges le plus. Celles-ci sont donc celles qui absorbent le mieux et le plus facilement Ca du sol, ce qui suffit à expliquer la répartition de végétaux suivant la nature de sol. Si ces plantes fuient les terrains calcaires, c'est que la quantité de Ca qu'elles y prennent est trop considérable et devient toxique. R. FABRE.

Essai de synthèse biochimique d'un mannobiose; **Em. BOURQUELOT** et **H. HERISSEY** (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **21**, p. 81-85; 2.1920). — Il existe dans un certain nombre de graines à albumen corné (caroubier, fenugrec, luzerne, etc.) un ferment, la séminase, hydrolysant le mannane et le galactane en manuose et galactose. La réversibilité des actions fermentaires ayant été démontrée pour un certain nombre de ferments, les auteurs ont fait agir la séminase sur une sol. aq. concentrée de mannose. Il semble se former, par ce processus de réversibilité, un sucre nouveau constitué de 2 mol. de cet hexose. Il n'a pu être isolé qu'à l'état amorphe; il est réducteur et donne avec la phénylhydrazine un comp. sol. à chaud, comme le biose réducteur. Son pouvoir rotatoire est > que celui du mannose, puisque l'action fermentaire s'est manifestée par une augmentation de la rotation de la sol. de sucre. R. FABRE.

Dosage de sulfoconjugués chez le chien après retournement d'une anse intestinale; **A. FROUIN** et **Mme L. THOMAS** (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. **1**, p. 78; 6.1914). — Il n'y a pas variation dans la quantité d'indican et de sulfoconjugués excrétée, en rapportant les moyennes trouvées au Kg. d'animal. R. FABRE.

Action du vanadate de soude sur le développement de l'aspergillus Niger; **A. FROUIN** et **V. MERCIER** (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. **1**, p. 8; 5.1914). — Le vanadate de Na ajouté au liquide de Raulin, à la dose de 1/100.000 à 1/2500, augmente le poids de la culture. Si on a supprimé Zn du liquide, l'addition de ce sel double le poids de récolte sèche. R. FABRE.

Le réactif de Meyer dans l'examen du suc gastrique; causa d'erreur due à la présence d'un oxysel incolore; **L. H. DEJUST** et **RODRIGUEZ** (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. **1**, p. **14**; 5.1914).

La dialyse sur sirop de saccharose. Application à la séparation du fibrinogène; **M. PIETTRE** et **R. VILA** (*Bull. Soc. Chim.*

Biol., t. 1, p. 18; 5.1914). — Lorsqu'un dialyseur est plongé dans du sirop de sucre, l'eau du liq. intérieur traverse rapidement la membrane, entraînant la majorité des sels sol. Mais du sucre a pénétré dans le liq. intérieur. On l'élimine, en même temps que le reste des sels non diffusés, par dialyse contre H^2O pure. On peut ainsi séparer le fibrinogène des plasmas, sous form. de fibrine; la dialyse sucrée du plasma magnésien sur des membranes appropriées, montre que la sép. du fibrinogène est due au déséquilibre salin obtenu par le rapide départ de NaCl, qui apparaît comme un facteur important de la coagulation des plasmas. R. FABRE.

Sur la culture de l'aspergillus Niger (Sterigmatocystis nigra. V. Tgh.) dans des milieux où le zinc est remplacé par divers éléments chimiques; M. JAVILLIER (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 1, p. 55; 6.1914). — Les divers éléments essayés (Cu, Va, U), tout en produisant accélération de croissance et augmentation de poids, ne peuvent remplacer Zn. Cu a une action particulière sur la rapidité et l'intensité de la sporulation et l'augmentation du rend' qu'il produit, dans son action combinée avec Zn.

R. FABRE.

Sur la présence, dans les macérations de levures, de corps non volatils à réactions aldéhydiques; J. COCHIN et R. SAZERAC (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 1, p. 75; 6.1914). — Il s'agit de substances, sol. C^2H^6O, non volatiles, donnant la réaction de Schiff, et n'ayant pu être identifiées. R. FABRE.

Présence et dosage du tryptophane dans les matières protéiques de la levure; P. THOMAS (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 1, p. 67; 6.1914). — La cérévisine de levure, avec sa teneur de 2,3 0/0, est l'une des substances protéiques les plus riches en tryptophane; cette richesse, jointe à la quantité élevée de lysine qu'elle donne à l'hydrolyse, la fait classer dans un groupe à part de protéiques. Le protéide de levure, se rapproche de la caséine par sa teneur en tryptophane (1,5 0/0). R. FABRE.

Application de la méthode du dosage du mercure par le zinc en limaille aux composés organiques du mercure; M. FRANÇOIS (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 21, p. 85-91; 2.1920). — Dans une fiole conique de 250 cc. tarée, on introduit $0^{gr},50$ de prise d'essai du comp. organique de Hg, on ajoute 100 cc. C^2H^6O à 95° et l'on porte au B.-M. 10 minutes; on ajoute

alors 10 cc. HCl puis 1 gr. Zn en limaille. On abandonne 30 min. On ajoute alors 10 cc. HCl 1/2 et 1 gr. Zn, comme précédemment, à 2 reprises différentes. On porte à nouveau au B.-M., 10 minutes, et on abandonne 24 heures, à froid. On décante, on redissout Zn, dans des cond. bien déterminées, et on pèse, après dessiccation à froid, le globule de Hg décapé. Application à l'acélodiphénylmercure, l'hexylchloromercure, le dér. éthylé de l'antipyrine-Hg, etc. Dans le cas de sels à ac. organique insol. tels que le salicylate et le benzoate, le proc. original de l'auteur s'applique (*Bull.* (4), t. **27**, p. 77) et l'on maintient ces ac. en sol. par NaOH. On ajoute donc à la prise d'essai 0c,50 KI et 10 cc. NaOH 1/10, on additionne de 1 gr. Zn en limaille, et l'opération se continue suivant le principe de la méthode générale de l'auteur. R. FABRE.

Sur le dosage de l'arsenic dans l'étain et dans les étamages; Lucien VALLERY (*C. R.*, t. **169**, p. 1400; 12.1919). — Le principe de cette méthode consiste en dist. d'As à l'état d'$AsCl^3$, suivant la technique de Hollard et Berliaux, et dosage d'As dans le distillat par réd. par PO^2H^3 et dosage colorimétrique. La méthode de Marsh donne dans ce cas des résultats inexacts, la prés. d'oxydes métalliques réductibles pouvant gêner la prod. de AsH^3.

R. FABRE.

Nouvelle réaction des sels d'étain; A. MAZUIR (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 9; 1.1920). — Si à une solution alcaline ou neutre d'un sel stanneux ou stannique, on ajoute une solution de KI à 10 0/0, puis une petite quantité de SO^4H^2 pur, il se forme immédiatement un ppté jaune d'or d'iodure d'étain; le ppté est soluble dans $CHCl^3$, l'alcool et dans HCl dilué. L'arsenic donne une réaction semblable mais l'iodure d'arsenic est insol. dans HCl concentré. Avec Sb le ppté est floconneux et rouge brique.

H. COUSIN.

Sur un procédé de dosage des métaux par dépôt électrolytique sans emploi d'une énergie électrique extérieure; M. FRANÇOIS (*Ann. de Chim.* (9), t. **11**, p. 178-193, 9 et 10.1919). — Voir *Bull.* (4), t. **25**, p. 630).

Dosage rapide du sulfate de cuivre dans la liqueur de fabrication; C. CARRON (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, t. **2**, p. 69-71; 3.1920). — Dans le but d'évaluer rapidement la proportion de $CuSO^4$ formé pendant la fabrication de ce sel et de suivre la

marche de l'opération, l'auteur propose une méthode très rapide, et qui n'exige qu'un matériel restreint. Au moyen d'une éprouvette, on prélève un certain volume du liquide résultant de l'attaque de la limaille de cuivre par SO^4H^2; la liqueur dans laquelle $CuSO^4$ est en suspension est centrifugée après refroidissement; on a d'une part une partie liquide qui est décantée et mesurée; d'autre part, un certain volume de cristaux, volume qui est la différence du liquide primitif et de la partie décantée. Le volume occupé par les cristaux évalué en cc. est multiplié par 1,86; d'autre part une table donne la teneur en $CuSO^4$ du liquide décanté en fonction de la température. Un calcul très simple indique la proportion de $CuSO^4$ par litre. H. COUSIN.

Sur l'estimation du thiophène dans les benzènes industriels; **A. MEYER** (*C. R.*, t. **169**, p. 1402; 12.1919). — Voir *Bull.* (4), t. **25**, p. 100.

Réactions microchimiques sur le véronal, le luminal et le proponal; **L. van ITALIE** et **A. L. W. E. van der VEEN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 337-343; 12.1919). — *Veronal.* Le véronal se sépare en crist. peu caract. par pptation de ses sol. alcalines par un ac. L'add. de phosphate de NH^4 à ses sol. donne des crist. clinorhombiques; celle de nitrate de Tl produit des crist. du même genre. Par action de NO^3Ag ammoniacal, il se forme un ppté blanc, sablonneux, crist. *Luminal.* Il crist. en hexagones forl^t biréfringents, à extinction droite. *Proponal.* Il crist. en rectangles modifiés, biréfringents comme le précédent.

R. FABRE.

Recherche de l'eau oxygénée dans le lait pasteurisé au moyen de la teinture de gaïac; **M. FOUASSIER** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 9-11; 1.1920). — La recherche de l'eau oxygénée dans le lait au moyen de la teinture de gaïac ou du gaïacol est fondée sur l'existence dans le lait cru d'une peroxydiastase qui naturellement n'existe plus dans les laits pasteurisés. L'auteur, dans le cas de ces derniers, propose l'addition au lait pasteurisé d'un liquide contenant une peroxydiastase étrangère; une macération de pomme de terre rose ou blanche peut être utilisée dans ce but. Avec la teinture de gaïac, en présence de H^2O^2 dans le lait pasteurisé, la teinte bleue apparaît dans un délai de 10 minutes au plus. H. COUSIN.

La formation de la β-méthylombelliférone comme réaction de l'acide acétylacétique et de ses éthers; V. ARREGUINE et **D. GARCIA** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 36-41; 2.1920). — Les auteurs après avoir passé en revue les réactions proposées pour la recherche de l'acide acétylacétique et de ses dérivés, indiquent la réaction suivante qui est spécifique. Quand on condense l'éther acétylacétique avec la résorcine en présence d'HCl on obtient la β-méthylombelliférone; ce corps dans des solutions alcalines extrêmement diluées (1 mm.) possède une fluorescence bleue intense. Cette réaction est particulièrement intéressante pour la recherche de l'éther acétylacétique dans les urines car elle est particulière à cet éther; l'acétone et l'acide β-hydroxybutyrique ne donnent rien d'analogue. Cette réaction s'effectue de la manière suivante : dans un tube à essai on introduit de 0gr,1 à 0gr,2 de résorcine avec 2 ou 3 cc. d'une solution d'éther acétylacétique dans HCl concentré, puis on chauffe quelques minutes à ébullition; on refroidit, on dilue dans une petite quantité d'eau, ensuite on alcalinise faiblement par NH^3 : en présence d'éther acétylacétique une fluorescence bleue apparait. Pour la recherche dans l'urine, 50 cc. de ce liquide acidulés par 2 ou 3 gtes d'HCl, sont agités avec 5 cc. de CCl^4; ce dissolvant est recueilli, puis évaporé à 2 ou 3 cc.; le résidu est additionné de 0gr,1 résorcine et 2 cc. d'HCl et on chauffe jusqu'à disparition du dissolvant. La réaction est achevée comme ci-dessus. On peut déceler de celte façon un dix-millième d'éther acétylacétique en solution; dans l'urine la sensibilité est environ moitié moindre.

H. COUSIN.

Le dosage titrimétrique de l'alcalinité sanguine; influence des matières albuminoïdes sur ce dosage. Sa valeur; R. CLOGNE (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **21**, p. 49 62; 1.1920). — Le dosage titrimétrique de l'alcalinité sanguine est fonction de la quantité d'albumine du sérum ou du sang. Une partie de l'acide ajouté pour effectuer ce dosage se combine aux bases alcalines minérales et protéiques, une autre semblant se fixer sur les albuminoïdes et faussant le résultat. R. FABRE.

Dosage colorimétrique du glycogène; R. THIEULIN (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7) t. **21**, p. 91-93; 2.1920). — Les sol. de glycogène donnant avec I une col. rouge brun, fonction de la quantité de glycogène contenu dans la liqu., on peut titrer colorimétriquement ce comp., par comparaison avec des sol. types. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 MAI 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. J. PERRIER, interne en pharmacie à l'hôpital Tenon, à Paris.
M. Adolphe LEPAPE, 52, rue de Bourgogne, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

Don José RANEDO, Facultad de Farmacia ; Calle de la Farmacia, Madrid, Espagne.
M. HERVIEUX, professeur de Chimie et de Pharmacie à l'École vétérinaire de Toulouse.
M. William J. HALE, the Dow Chemical C°, Midland, Michigan (U. S. A.).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. le Dr LEMELAND, 10, rue Vignon, à Paris, présenté par MM. VALEUR et FOURNEAU.
M. Paul KESTNER, président de la Société de Chimie industrielle, 38, rue Ribeira, à Paris, présenté par MM. MOUREU et Jean-GÉRARD.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. FRIC, ingénieur aux Établissements Bergougnan, à Clermont-Ferrand, présenté par MM. V. THOMAS et LANGLADE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le soufflage du verre (2e édition), de H. Vigreux (Duuod éditeur).

Rapport sur les opérations du service d'inspection des établissements classés dans le département de la Seine pendant l'année 1918, de E. Portier.

Die Frage der künstlichen Düngung mit besonderer Berücksichtung der Phosphorsaüre-Düngung, in den Nationalstaaten des ehemaligen Osterreich-Ungarn vor der Kriege und heute, de Dr. H. Lipschütz.

Une édition américaine du Traité élémentaire de chimie de Lavoisier publiée à Philadelphie en 1789.

M. Jean Le Goff, en son nom et en celui de M. Graham Lusk, fait la communication suivante :

Lavoisier publia à Paris en 1789 un *Traité élémentaire de chimie* qui résumait les connaissances chimiques de cette époque. Cet ouvrage eut une seconde édition en 1793 et une troisième en 1801.

La traduction anglaise de Robert Kerr parut à Édimbourg en 1790 et eut 4 éditions.

La traduction italienne parut à Venise en 1791, et la traduction hollandaise à Utrecht.

C'est en 1798 que parut à Madrid la traduction espagnole.

Jusqu'à présent il n'a jamais été fait mention d'une édition américaine qui a cependant été publiée à Philadelphie en 1799. Comme la 4e édition anglaise, c'est un volume in-8° de 592 pages.

Nouvelles recherches sur le sous-azoture de carbone.

M. Charles Moureu, au nom de M. Jacques-Ch. Bongrand et au sien, communique de nouvelles recherches sur le sous-azoture de carbone CN-C≡C-CN. Elles étaient en cours au moment où éclata la guerre. M. Moureu ayant eu la douleur de perdre son très distingué et très cher collaborateur, qui fut tué sur le front de Lorraine en avril 1916, les expériences sur le sujet n'ont pu être reprises que dernièrement, grâce au concours dévoué de M. Georges Mignonac.

Le sous-azoture de carbone est un composé fortement endothermique, comme l'ont montré des mesures calorimétriques exécutées par M. Boutaric.

Il fixe les halogènes, les hydracides, les alcools. Avec l'acide bromhydrique (solution aqueuse hydratée bouillant à 126°) on obtient le dinitrile CN-CH=CBr-CN, qui fond à 49° et avec l'acide iodhydrique le dinitrile CN-CH=CI-CN, qui fond à 87°; avec l'acide chlorhydrique (l'acide des laboratoires), on obtient un

composé résultant de la fixation de 1 molécule de HCl et 1 molécule d'eau, fusible à 167°, et qui doit avoir pour formule CN-CH = CCl-CONH².

L'alcool s'unit directement au sous-azoture molécule à molécule. Le produit qui en résulte fond à 31° et bout à 108-109° (67 mm.); il doit avoir la constitution représentée par la formule CN-C(OC²H⁵)= CH-CN.

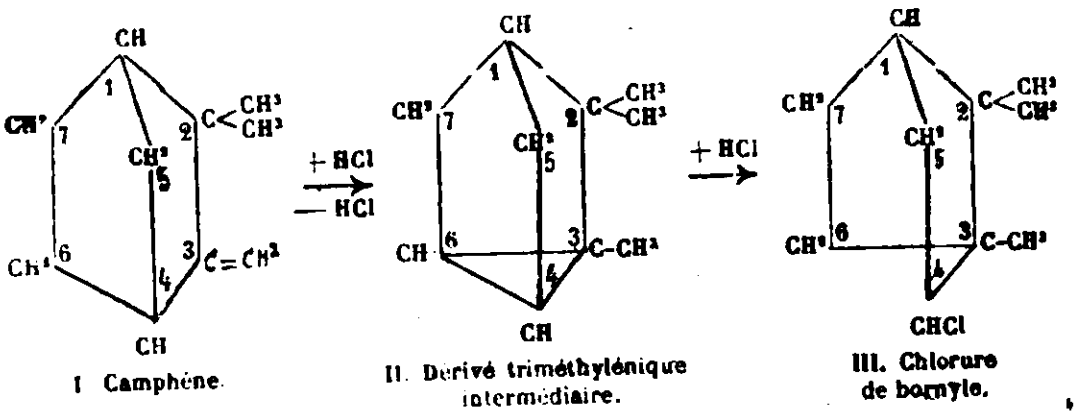
Sur la pelletiérine et la méthylpelletiérine.

M. G. Tanret, en rappelant les travaux de Hess et Eichel relatifs à la constitution de la pelletiérine et de la méthylpelletiérine, fait remarquer que ces auteurs n'ont pas réussi à retirer des écorces de grenadier les alcaloïdes doués de pouvoir rotatoire que Ch. Tanret y avait découverts en 1878 : ceux que les chimistes allemands ont isolés se sont toujours montrés optiquement inactifs. Les données apportées par une nouvelle étude confirment, s'il en était besoin, l'existence des deux bases primitives, l'une lévogyre (α_D —31°,1), l'autre dextrogyre (α_D + 27°,7) ; leur présence peut cependant être masquée par des phénomènes de racémisation que, en particulier pour la pelletiérine, quelques expériences mettent facilement en lumière.

Schéma perspectif dans la série du camphène et du fenchène; son application aux transpositions dans cette série.

M. Tiffeneau propose d'exprimer la formule classique du camphène de Wagner sous la forme d'un schéma perspectif qui offre l'avantage tout à la fois de représenter la structure dans l'espace de ce carbure et de faciliter la compréhension des transpositions dans cette série.

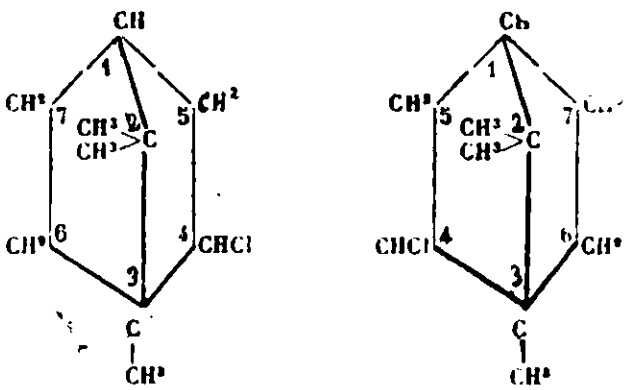
Ainsi la transposition du camphène en chlorure de bornyle peut être exprimée par les schémas suivants :



I. Camphène. II. Dérivé triméthylénique intermédiaire. III. Chlorure de bornyle.

Toutefois, pour que ces schémas perspectifs conservent toute leur signification visuelle, il est indispensable que le schéma transposé (III) soit figuré dans les mêmes conditions que le schéma initial c'est-à-dire en plaçant face au lecteur l'arête la plus courte 1.2.3 qui relie les deux atomes de carbone à trisubstitution conjuguée (1 et 3) de la même façon que, dans le schéma initial, l'arête 1.5.4, placée en avant, réunit les deux carbones à trisubstitution conjuguée (1 et 4).

Il est évident que suivant qu'on se placera en avant ou en arrière de l'arête axiale 1.2.3 on aura les deux schémas perspectifs suivants qui représentent la même structure.



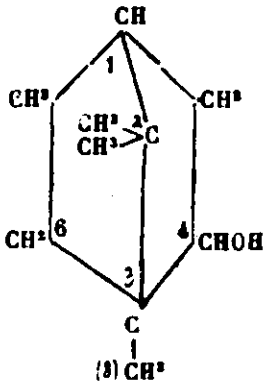
IV. Chlorure de bornyle. V

On conçoit qu'il y ait tout intérêt à n'adopter qu'un seul de ces schémas ; arbitrairement le schéma IV a été choisi car c'est celui qui se rapproche le plus des formules actuellement en usage pour le bornéol et le camphre.

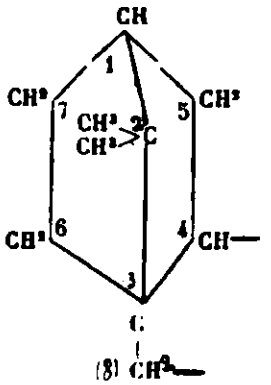
D'après ces schémas on voit clairement que le camphène et le bornéol sont tous deux constitués, comme on le sait, par un système de cycles conjugués dont deux pentagonaux et un hexagonal. De même, on se rend facilement compte que la transposition du camphène en bornéol consiste en l'extension d'un cycle pentagonal (1.5.4.6.7) en un cycle hexagonal (1.5.4.3.6.7) et dans la réduction d'un cycle hexagonal (1.2.3.4.6.7) en un cycle pentagonal (1.2.3.6.7). On voit en outre que l'autre cycle pentagonal (1.2.3.4.5) est commun aux deux dérivés et n'intervient pas dans cette transposition pas plus que dans les autres transpositions de cette série.

La transposition inverse, aujourd'hui bien connue, transformation du bornéol en camphène, peut également être représentée par des schémas analogues. Toutefois, à côté du mécanisme proposé par Meerwein (départ de H^2O sur la fonction alcoolique) et de celui proposé par Ruzicka (triméthylénisation), on peut imaginer

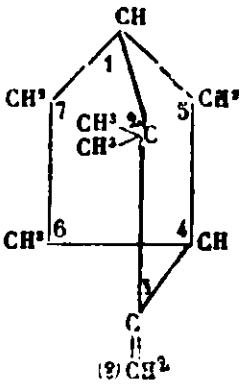
une déshydratation dans laquelle les éléments de l'eau sont fournis par les carbones 4 et 8 et entraîne la formation de la double liaison en 3.8 sans faire intervenir une migration de la double liaison initialement formée (Meerwein).



VI. Bornéol.



VII.

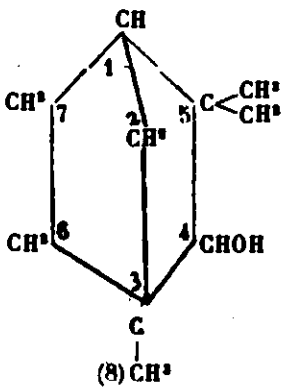


VIII. Camphène.

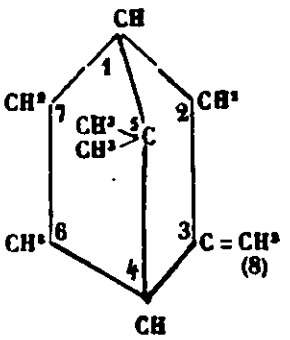
Sans doute, dans de nombreux cas de transposition, la double liaison n'est pas terminale ; il resterait donc à savoir quelle est, dans tous ces cas, la part due au réactif dans le déplacement de la double liaison.

D'autre part, pour ce qui concerne la triméthylénisation, il est certain que c'est là en général un mécanisme possible et vraisemblable. Toutefois, il est des cas où la migration a lieu, bien que ce mécanisme soit impossible: transposition du 1.2.2.3-tétraméthyl-1-α-oxyéthylcyclopentane de Meerwein et transpositions rétropinacoliques aromatiques.

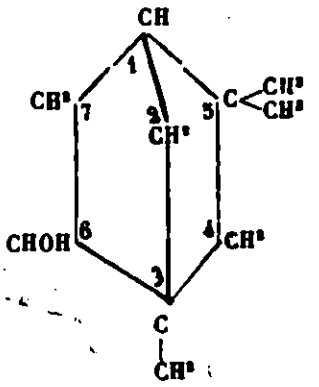
M. Tiffeneau montre enfin que ces schémas s'appliquent naturellement au groupe du fenchol pour lequel on adoptera les formules usuelles transformées comme suit :



Fenchol.



Fenchène.



Isofenchol.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 8 MARS 1920

Présidence de M. P.-TH. MULLER.

M. Georges BAUME, directeur de la Société de recherches et de perfectionnements industriels, a bien voulu venir de Paris pour faire à la Section de Strasbourg une conférence sur la Physico-Chimie des gaz liquéfiés; cette conférence, illustrée par de nombreuses projections, a vivement intéressé l'assemblée.

MM. GAULT et WEICK exposent que l'éther phénylpyruvique liquide qu'ils ont obtenu par hydrolyse de l'éther cyanophénylpyruvique en milieu alcoolique distille sans décomposition à 154° sous 15 mm.

Cet éther ne fournit pas la modification solide décrite par Bougault-Hemmerlé.

La constance remarquable du point d'ébullition lors des redistillations successives, toutes les déterminations analytiques, l'identité des réactions de l'éther solide et de l'éther liquide (combinaison bisulfitique, semicarbazone, phénylhydrazone) établissent que l'éther liquide est un éther phénylpyruvique exempt de toute impureté susceptible d'entraver sa cristallisation.

Les auteurs en se basant sur ces considérations et sur des résultats expérimentaux qui ne peuvent trouver place dans cette note, croient pouvoir conclure dans ces conditions à l'existence de deux éthers phénylpyruviques isomères et poursuivent l'étude de cette question.

M. VOLMAR reprenant les travaux de MM. D. Berthelot et Gaudechon (*C. R.*, t. **150**, p. 1690) sur la synthèse photochimique des composés ternaires, a pu préciser les conditions dans lesquelles l'oxyde de carbone et l'hydrogène s'unissent sous l'influence de radiations ultraviolettes de faible longueur d'onde ($\lambda = 0,18$) émises par une lampe Westinghouse, type Silica, 110 volts, marchant à régime poussé (3 amp. 8). Afin de pouvoir opérer sur des volumes gazeux suffisamment grands, il a eu recours à un dispositif spécial permettant, au moyen d'un gazomètre à mercure, de remplacer dans le ballon le mélange équimoléculaire de CO et H, au fur et à mesure de son absorption.

Il est ainsi arrivé aux résultats suivants :

1° *A l'état parfaitement sec*, l'oxyde de carbone ne s'unit pas à l'hydrogène ;

2° En *présence de l'eau* et *en milieu neutre ou légèrement acide*, l'absorption est rapide et il se forme de l'aldéhyde formique H-COH, qui ne se polymérise pas ;

3° *En milieu légèrement alcalin*, l'absorption est encore plus rapide ; la solution se colore en brun, l'aldéhyde formique se polymérise et la solution, privée de formol, présente la réaction des sucres ; l'auteur a pu isoler une faible quantité d'aiguilles jaunes, fusibles vers 200° qu'il se propose d'identifier.

Il continue ces recherches dont il fera connaître prochainement les nouveaux résultats.

M. Blanchetière a étudié l'action de l'hydrate antimonieux sur les solutions d'acide tartrique droit et d'acide tartrique racémique. Il a constaté que dans l'un et l'autre cas la vitesse de dissolution diminue avec le temps. A froid, au bout de 750 heures de contact, l'hydrate continue à se dissoudre mais avec une extrême lenteur. Il ne parait donc pas qu'on puisse ainsi préparer pratiquement le tartrate acide de Berzélius. Ces constatations, conformes à celles de Soubeiran et Capitaine et à celles de Guntz, sont en contradiction avec les résultats annoncés par Baudran.

L'évaporation des solutions d'hydrate antimonieux dans l'acide tartrique *droit* conduit à des masses sirupeuses, cristallisant avec une extrême lenteur, comme l'a constaté Péligot, et conduisent au sel suracide de cet auteur lorsque la concentration a été opérée sur des mélanges dans lesquels le rapport de l'acide à l'oxyde est voisin de 2.

L'évaporation de dissolutions analogues obtenues de l'acide tartrique *racémique* conduit d'emblée à un produit pulvérulent qu'on peut fractionner par évaporation et dont les premières fractions ont une composition voisine du tartrate acide ou acide monostibiotartrique.

L'épuisement par l'alcool *absolu* ou mieux par l'acétone, comme l'a indiqué Bougault, conduit au tartrate acide pur.

La précipitation de solutions hydroalcooliques d'acide droit par l'éther, ou de solutions aqueuses par l'acétone conduit à des corps de composition variable — l'acide mono-stibiotartrique est, en effet, précipité sous forme d'un colloïde hydrophile retenant en solution solide des quantités d'acide tartrique variables suivant les conditions de la précipitation.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 55. — Sur les thiosulfocarbamates métalliques, notamment ceux de cobalt et de nickel; par M. Louis COMPIN.

(12.3.1920)

Dans un travail sur les thiosulfocarbamates métalliques, M. Delépine (1) a fait ressortir le caractère de complexe interne de ces combinaisons : solubilité dans les solvants organiques avec des colorations intenses, volatilité, absence de conductibilité, etc.; il a signalé aussi un fait intéressant : on n'a pas toujours un sel de valence correspondant au sel métallique employé. Par exemple, avec les sels cobalteux, ce sont des sels cobaltiques que l'on recueille; avec les sels ferreux, des sels ferriques; par contre, les sels cuivriques $(RNH.CS^2)^2Cu$ dérivés des monoalcoylthiosulfocarbamates se transforment rapidement en sels jaunes cuivreux $RNH.CS^2Cu'$, tandis que ceux dérivés des dialcoylthiosulfocarbamates, $(RR'N.CS^2)^2Cu$, sont stables.

La transformation des thiosulfocarbamates cuivriques en sels cuivreux s'exprime facilement par une séparation supposée de disulfocarbamyle $(RNH.CS^2)^2$; dans le cas des sels ferreux, il semble évident que l'oxygène de l'air intervient, car pendant l'évaporation des solutions du sel brut initial, il se sépare de l'oxyde ferrique. Pour la transformation des sels cobalteux en sels cobaltiques, M. Delépine a cité quelques faits sans les expliquer. C'est ainsi qu'il dit ne pas croire que l'oxygène intervienne dans la formation du thiosulfocarbamate cobaltique $(NH^2.CS^2)^3Co$, car au microscope, on constate la cristallisation instantanée de ce corps qui est vert, au milieu de masses brunes d'oxyde de cobalt (?) ou incolores de soufre, dont la présence atteste une réaction compliquée. Dans la préparation du phénylthiosulfocarbamate $(C^6H^5NH.CS^2)^3Co$, M. Delépine a laissé entendre qu'à côté du sel cobaltique, il se faisait un sel cobalteux brun, que l'alcool dissolvait, mais il n'a ni démontré la formation du sel cobalteux, ni établi si le sel cobaltique en dérivait.

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1908; (4), t. 3, p. 648.

Je m'étais proposé de résoudre cette dernière question en préparant des séries aussi étendues que possible de thiosulfocarbamates de cobalt, espérant trouver des cas où cette transformation se laisserait saisir; c'est pourquoi, en 1913-1914, j'avais commencé ce travail, malheureusement interrompu par la guerre. En le reprenant, je me suis borné à amplifier nos connaissances sur ces corps; je suis toutefois arrivé à isoler des sels cobalteux dans quelques rares cas.

Parallèlement aux sels de cobalt, j'ai fait quelques autres dérivés, et plus spécialement ceux de nickel, dans le but surtout d'avoir un terme de comparaison dans le dosage des métaux qui se fait de façon identique dans les deux cas (sous forme de sulfate anhydre). En effet, comme le cobalt et le nickel ont des poids atomiques presque égaux, il s'ensuit qu'on trouvera pour des sels provenant d'une même amine des proportions de métal sensiblement les mêmes pour un sel cobalteux et un sel nickeleux, tandis que la différence sera notable entre un sel cobaltique et un sel nickeleux. J'ai aussi préparé quelques sels de cuivre pour voir la généralité de la formule $(RR'N.CS^2)^2Cu$.

Aux corps assez nombreux déjà préparés par M. Delépine, j'en ai ajouté d'autres, dérivés des méthyl-, éthyl- et allylamines, des diméthyl-, diéthyl-, dipropyl-, diallyl-, diisobutyl-, diisoamyl- et dibenzylamines, ainsi que de la méthylphénylamine, de la pipéridine et de la tétrahydroisoquinoléine. Je passerai sur beaucoup de détails, renvoyant le lecteur que cela pourrait intéresser à ma thèse de docteur de l'Université (Pharmacie), intitulée : *Sur les thiosullocarbamates et les xanthates de cobalt et de nickel* (École supérieure de Pharmacie de Paris, 1919-1920).

Préparation. — On forme d'abord un thiosulfocarbamate alcalin, par action du sulfure de carbone, sur l'amine et l'alcali, pris dans les proportions de l'équation :

$$RR'NH + CS^2 + NaOH = RR'N.CS.Na + H^2O$$

Puis on le fait réagir sur un sel métallique et récolte le thiosulfocarbamate brut que l'on sèche dans le vide, avant de le dissoudre dans les solvants organiques d'où il se séparera par cristallisation.

L'acétone, le chloroforme, l'éther et l'alcool sont les meilleurs solvants à employer pour épuiser le sel métallique brut desséché. Ayant préparé de nombreux corps, je puis compléter les indications de M. Delépine (*loc. cit.*).

Les sels de nickel ou de cuivre (des amines secondaires) sont les plus faciles à préparer, car il n'y a pas de perturbation dans la

double décomposition qui leur donne naissance. Par contre, les précipités bruts obtenus avec le chlorure, le sulfate ou l'azotate de cobalt, ne constituent jamais que des mélanges, comme l'a vu M. Delépine. Le sel cobaltique y est toujours accompagné d'une certaine quantité de sel cobalteux, déjà nette avec le méthylthiosulfocarbamate dans la série des amines primaires et avec le dipropylthiosulfocarbamate dans la série des amines secondaires. Dans ce dernier cas, par exemple, l'épuisement du sel brut par l'éther donne une solution d'abord verte, puis brune, et laisse un résidu insoluble qui semble constitué par un mélange d'oxyde et de sulfure de cobalt; si on se sert de chloroforme, on obtient une solution vert foncé qui, mêlée de son volume d'alcool absolu, laisse déposer des cristaux de sel cobaltique, tandis que le liquide surnageant est franchement brun, de sorte que le renouvellement de l'opération ou, le cas échéant, une cristallisation du résidu dans l'alcool pur donne des sels cobaltiques purs. L'emploi du chloroforme et de l'alcool réussit très bien avec les dérivés des amines secondaires; les eaux-mères alcoolo-chloroformiques après un traitement approprié permettent d'obtenir le sel brun cobalteux. Dans le cas particulier des dibenzylthiosulfocarbamates, le sel cobalteux se dissout dans l'acétone presque à l'exclusion du sel cobaltique, etc.

Les sels cobalteux bruns ne se forment qu'en très petite quantité pour les premiers termes, mais quand on passe à des molécules plus lourdes, ils deviennent assez abondants pour qu'on ait pu préparer les diisoamyl- et dibenzylthiosulfocarbamates cobalteux, les séparer des sels cobaltiques et affirmer leur individualité. Voici les dosages comparatifs effectués sur ces corps :

		Trouvé pour 100.	Calculé pour 100.
$[(C^5H^{11})^2N.CS^2]^3Co$	Co,	7.72	7.80
	S,	25.19	25.43
$[(C^5H^{11})^2N.CS^2]^2Co$	Co,	11.25	11.24
	S,	25.14	24.48
$[(C^7H^7)^2N.CS^2]^3Co$	Co,	6.67	6.74
$[(C^7H^7)^2N.CS^2]^2Co$	Co,	9.53	9.77

Propriétés. — Les dérivés cobaltiques des amines primaires cristallisent mal, alors que ceux de nickel cristallisent bien. Les dérivés des amines secondaires, que ce soient des sels de cobalt trivalent, de nickel ou de cuivre, cristallisent bien, surtout les termes inférieurs; quant aux sels cobalteux, ils cristallisent mal ou se séparent comme des vernis très solubles dans le chloro-

forme, l'alcool. On reconnaît qu'un sel cobaltique est exempt de sel cobalteux lorsqu'en en dissolvant à saturation à chaud dans un solvant convenable et laissant refroidir, les eaux-mères sont d'un beau vert franc.

Les propriétés générales sont les mêmes que celles indiquées par M. Delépine. Les sels solides de Co^{III}, Co^{II}, Ni et Cu, paraissent noirs dès que les cristaux dépassent une dimension appréciable; leurs poudres sont respectivement vertes, brunes, vert foncé rabattu et brun chocolat; les sels alcalins sont incolores, onctueux au toucher.

Pour une même amine, quand la comparaison a pu être faite, on a constaté que les sels de Co^{III}, fondaient plus haut que ceux de Ni, et ceux-ci, plus haut que ceux de Cu^{II}.

Comme M. Delépine l'a signalé, les thiosulfocarbamates se séparent souvent en gros cristaux contenant du solvant de cristallisation. Sans en avoir fait systématiquement la préparation, j'ai cependant obtenu un certain nombre de ces combinaisons cristallisées, avec de l'eau, de l'alcool, du chloroforme, de l'acétone; elles seront signalées plus bas. Toutes celles qui contiennent un solvant organique, exposées à l'air, se résolvent rapidement en poussière par perte du solvant; il faut les enfermer en tube scellé pour les conserver en cristaux.

Les couleurs des solutions de sels de Co, Ni, Cu, rappellent celles des poudres; toutes sont d'une intensité de coloration telle que quelques centimètres de solutions à un millième de métal sont noires et paraissent opaques.

Je me contenterai ici d'une brève énumération des combinaisons étudiées; on trouvera les préparations détaillées et les analyses dans ma thèse.

A. — Thiosulfocarbamates dérivés d'amines primaires grasses.

$CH^3NH.CS^2.Na + 2,5H^2O$. — Perd son eau à 130°.

$(CH^3NH.CS^2)^3Co$. — Sel peu stable, non obtenu cristallisé, se décomposant aisément, fondant à 182-184°.

$(CH^3NH.CS^2)^2Ni$. — Cristallise bien, surtout en combinaison moléculaire avec l'acétone dont il prend $2^{mol},5$. On l'obtient directement en cristaux par double décomposition en solutions étendues.

$C^2H^5NH.CS^2Na + 4H^2O$. — Perd son eau à 150°. Fond dans son eau de cristallisation à 98°.

$(C^2H^5NH.CS^2)^3Co$. — Produit mal cristallisé, fondant à 173°.

$C^3H^5NH.CS^2Na + 4H^2O$. — Fond, hydraté, à 71-72°.

$(C^3H^5NH.CS^2)^3Co$. — Produit non cristallisé, se décomposant vers 65-66°, pour finir de fondre à 72°.

$(C^3H^5NH.CS^2)^2Ni$. — Cristaux noirs, brillants, fondant à 134-135°.

Il semble que les dérivés cobaltiques soient ici assez altérables; on a constaté dans les trois cas la formation d'un sel de cobalt brun. La facile obtention des sels de nickel cristallisés contraste avec la difficulté de préparation des sels coballiques.

B. — Dérivés des amines secondaires grasses.

$[(CH^3)^2N.CS^2]^2Cu$. — Aiguilles brunes, brillantes, décomposables vers 260°.

$[(C^2H^5)^2N.CS^2]^3Co$. — Aiguilles vert foncé, fondant vers 263-264°. J'ai isolé une combinaison avec 2 molécules de chloroforme, en gros cristaux noirs.

$[(C^2H^5)^2N.CS^2]^2Ni$. — Aiguilles noires, brillantes, fondant vers 235-236°.

$[(C^2H^5)^2N.CS^2]^2Cu$. — Cristaux noirs, brillants, fusibles à 189-191°.

$(C^3H^7)^2N.CS^2K$. — Sel hygroscopique, gras au toucher.

$[(C^3H^7)^2N.CS^2]^3Co$. — Cristaux allongés, fusibles à 160-162°.

$[(C^3H^7)^2N.CS^2]^2Ni$. — Cristaux brillants, fusibles à 130°.

$[(C^3H^7)^2N.CS^2]^2Cu$. — Aiguilles noires, brillantes, fondant à 101-102°.

$[(C^3H^5)^2N.CS^2]^3Co$. — Cristaux noirs, fondant à 110-112°.

$[(C^4H^9_i)^2N.CS^2]^3Co$. — M. Delépine avait décrit une combinaison chloroformique. Il existe aussi une combinaison avec 4 molécules d'alcool, laquelle s'effleurit à l'air un peu moins vite que la combinaison chloroformique, en laissant une poudre verte fusible à 202°.

$[(C^5H^{11}_i)^2N.CS^2]^3Co$. — Après recristallisation dans l'alcool, cristaux fins, allongés, noirs, brillants, fondant à 207-208°.

$[(C^5H^{11}_i)^2N.CS^2]^2Co$. — Masse brun foncé, mal cristallisée.

$[(C^5H^{11}_i)^2N.CS^2]^2Ni$. — Cristaux allongés, noirs, fondant à 136-138°.

$[(C^5H^{11}_i)^2N.CS^2]^2Cu$. — Aiguilles noires, fondant à 80-82°.

C. — Dérivés d'amines secondaires aromatiques ou cycliques.

$(C^6H^5.CH^2)^2N.CS^2K + 3H^2O$. — Aiguilles soyeuses, fondant très mal (102-120°).

$[C^7H^7)^2N.CS^2]^3Co$ et $[(C^7H^7)^2N.CS^2]^2Co$. — Produits mal cristallisés.

$C^6H^5(CH^3)N.CS^2Na + 4H^2O$. — Beaux cristaux, se déshydratant à 130°.

$[C^6H^5(CH^3)N.CS^2]^3Co$. — Cristaux bien nets.

$C^5H^{10}N.CS^2Na + 4H^2O$. — Se décompose en fondant, vers 240°.

$(C^5H^{10}N.CS^2)^3Co$. — Donne une combinaison avec $2^{mol},5$ de chloroforme, en cristaux noirs, se changeant rapidement à l'air en une poudre verte qui, chauffée, se décompose sans fondre.

$(C^9H^{10}N.CS^2)^3Co$. — Produit qui n'a pu être obtenu que sous forme pulvérulente, fondant à 86-88°.

Dans toutes les préparations de sels de cobalt, il a été n ment observé que la dose de sel brun était d'autant plus appar que le poids moléculaire de l'amine était plus élevé; autrement dit, la peroxydation du cobalt est d'autant moins facile que la molécule de l'amine est plus lourde.

(Ecole supérieure de Pharmacie de Paris).

N° 56. — Sur les xanthates de cobalt et de nickel (1); par MM. Marcel DELÉPINE et Louis COMPIN.

(12.8.1920).

On a vu par le précédent mémoire que les thiosulfocarbamates de cobalt trivalent donnent avec les solvants organiques des solutions d'une belle couleur verte et qu'ils se forment en quantité prépondérante, bien qu'on emploie à leur préparation un sel cobalteux. Or, autrefois, Hlasiwetz (2) avait décrit le xanthate de cobalt comme un sel cristallisé de couleur foncée, donnant également des solutions vertes; comme il l'avait préparé par une double décomposition entre un xanthate alcalin et du chlorure cobalteux, au sein du sulfure de carbone, il lui donna la formule d'un xanthate cobalteux $(C^2H^5O.CS.S)^2Co$. Ayant préparé à nouveau ce corps et ayant constaté que sa couleur ressemblait à s'y méprendre à celle des thiosulfocarbamates comme ton et intensité, nous pensâmes tout de suite que cette ressemblance était le reflet d'une similitude de constitution, autrement dit, que ce que Hlasiwetz avait pris pour un sel cobalteux était un sel cobaltique $(C^2H^5O.CS.S)^3Co$.

Nous avions communiqué nos résultats concernant l'éthylxanthate de cobalt, son homologue inférieur et ses homologues supérieurs, au Congrès de l'Association française pour l'Avancement des Sciences, tenu au Havre dans la semaine même qui précéda la guerre et dit que tous ces corps étaient cobaltiques quand ils etaient verts (3).

Nous croyions bien avoir été les premiers à faire cette remarque, mais nous avons vu récemment par un mémoire de Dubsky (4)

(1) Les xanthates sont les sels des acides alcoylthiosulfocarboniques RO.CS.SH.

(2) H. Hlasiwetz, *Ann. Chem. und Pharm.*, 1862, t. **122**, p. 287.

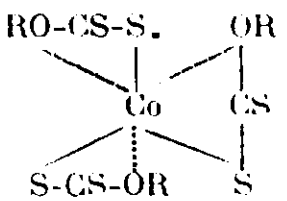
(3) M. Delépine et L. Compin, *Compte rendu du Congrès de l'Ass. p. l'avancem. des Sciences*, Le Havre, 1914, p. 273.

(4) J. Dubsky, *J. f. prakt. Chem.*, (2), 1914, t. **90**, p. 61.

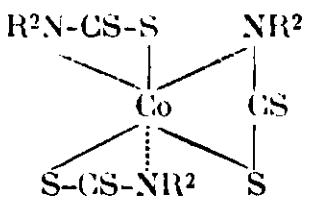
paru dans le *J. f. prakt. Chem.*, en juillet 1914, et dont nous n'avions pas eu connaissance à cette époque, que le xanthate de cobalt avait été préparé et reconnu cobaltique; le même auteur obtint (avec des collaborateurs) le dérivé méthylique en 1916 (1). Son premier travail nous a même appris qu'en 1904, Rosenheim et Davidson (2) avaient signalé l'erreur de Hlasiwetz dans un mémoire intitulé : *Ueber die Bildung von Komplexesalzen bei Thiosäuren. Die Thioglykolsauren Salze*; ce titre ne permettait pas de supposer que les xanthates y étaient traités et ils ne figurent pas aux tables des matières.

Quoi qu'il en soit, nous pensons devoir publier les recherches que nous avons faites, car outre le fait de la similitude de composition répondant à la similitude de couleur, nous avions voulu voir si, comme pour les thiosulfocarbamates, il n'y aurait pas de formation de sel cobalteux à partir d'un certain terme. Parallèlement, nous avions préparé des sels de nickel pour bien marquer l'antagonisme qu'il y a encore, dans ce cas, entre ces deux métaux si voisins sous d'autres rapports.

Dans notre communication au Havre, nous avions indiqué que les formules, d'après les théories de Werner, étaient aussi semblables que possibles, l'oxygène jouant, à la valence près, dans les xanthates le rôle de l'azote dans les thiosulfocarbamates :



Xanthate.



Thiosulfocarbamate.

(Ces formules devraient être représentées par des octaèdres).

Nous verrons qu'en réalité la stabilité des xanthates est moindre, comme si la liaison des valences secondaires à l'oxygène était moins solide que l'azote. Cela est plutôt logique, les combinaisons aquo étant en général moins solides que les combinaisons ammoniées.

Préparation. — Elle se fait sensiblement comme celle des thiosulfocarbamates. Le xanthate alcalin, préparé au moyen d'un alcool, d'un alcali ou de sodium et de sulfure de carbone en quantité correspondant à l'alcali ou au sodium, est ajouté à une solution d'un sel de cobalt ou de nickel; le précipité est récolté, lavé

(1) J. Dubsky, Beer et Frank, *Ibid.*, 1916, t. 93, p. 142.

(2) A. Rosenheim et I. Davidson, *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1904, t. 41, p. 231.

à l'eau, séché et dissous dans un liquide organique approprié pour y être cristallisé, s'il y a lieu. L'acétone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'éther peuvent être employés, l'alcool aussi; ce dernier dissout mieux les sels cobaltiques que les sels cobalteux et peut même précipiter ceux-ci de leur solution chloroformique concentrée.

Les xanthates de cobalt sont bien plus difficiles à avoir cristallisés que les thiosulfocarbamates. Comme avec les thiosulfocarbamates, les xanthates de nickel cristallisent plus aisément que ceux de cobalt. Les xanthates cobaltiques et cobalteux, moins stables que les thiosulfocarbamates, ne peuvent être chauffés d'une façon prolongée à 100° sans s'altérer; aussi quand ils ne cristallisent pas, on doit se contenter d'évaporer leur solvant dans le vide. A la longue, même à sec, ils s'altèrent; les combinaisons méthylées et benzylées préparées en 1914 furent retrouvées complètement décomposées en 1919. Comme pour les thiosulfocarbamates, jamais la réaction ne donne un sel cobaltique absolument pur; il est toujours mêlé de très petites quantités de matières insolubles dans les liquides organiques et accompagné de sel cobalteux brun. Très peu abondant avec les deux premiers termes ce dernier arrive, avec les termes suivants, à se former assez abondamment pour qu'on puisse l'isoler à l'état pur. Cela a été le cas pour les isoamyl- et benzylxanthates; voici, par exemple, les dosages obtenus pour les dérivés amyliques, y compris le sel de nickel.

		Trouvé pour 100.	Calculé pour 100.
Sel cobaltique $(C^5H^{11}O.CS^2)^3Co$.....	Co,	10.41	10.74
Sel cobalteux $(C^5H^{11}O.CS^2)^2Co$	Co,	15.07	15.30
Sel de nickel $(C^5H^{11}O.CS^2)^2Ni$.....	Ni,	15.18	15.24

La peroxydation du cobalt est d'autant moins facile que la molécule de l'alcool est plus lourde. Ce fait commun aux xanthates et aux thiosulfocarbamates n'est pas sans suggérer ce rapprochement que les combinaisons autoxydables que M. Delépine (1) a signalées le sont d'autant moins que la molécule est plus lourde. C'est comme si, dans ces diverses combinaisons, la partie organique étrangère au groupement intéressé avait un effet antioxydant d'autant plus prononcé qu'elle est plus abondante dans la molécule.

Propriétés. — Les xanthates cobaltiques solides paraissent vert foncé ou noirs suivant la grosseur des cristaux; leur poudre

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), 1910, t. 7, p. 404, 722; 1911, t. 9, p. 901, 904; 1912, t. 11, p. 576.

est vert assez foncé. Ils donnent dans les solvants organiques des solutions d'un beau vert franc, pratiquement de même teinte que celle des thiosulfocarbamates comme l'a montré leur étude spectroscopique (voir plus loin); les solutions à un millième de cobalt sont opaques sous une épaisseur de quelques centimètres; des solutions à 1/100.000 paraissent encore nettement colorées sous un centimètre d'épaisseur.

Les quelques sels cobalteux obtenus sont de couleur brune, solides ou dissous, et colorent aussi très fortement les solvants.

Les sels de nickel sont noirs, brillants, ou jaune brun foncé, à l'état solide; leurs solutions sont d'un jaune brun intense.

Pour un même alcool, quand la comparaison a pu être faite, le sel de nickel fond plus haut que le sel cobaltique.

La cryoscopie de l'éthylxanthate cobaltique dans le bromure d'éthylène nous a donné, comme à Dubsky, le nombre correspondant à une molécule non ionisée (390 à 434, alors que M = 422,5).

Voici les combinaisons que nous avons obtenues; pour plus de détails, on pourra se reporter à la thèse de M. Compin.

A. Xanthates d'alcools primaires.

Méthylxanthate cobaltique $(CH^3O.CS^2)^3Co$. — Cristallisé; se décompose par la chaleur sans fondre; se conserve beaucoup moins bien que le suivant.

Éthylxanthate cobaltique $(C^2H^5O.CS^2)^3Co$. — Nous l'avions préparé de trois façons : 1° en décomposant une solution alcoolique de xanthate de sodium par une solution acétonique de chlorure cobalteux; la solution additionnée d'eau donna directement des cristaux qui furent repris par le chloroforme; 2° par décomposition en solutions aqueuses et cristallisation finale dans l'acétone; 3° comme Hlasiwetz, en milieu sulfocarbonique avec cristallisation par évaporation du solvant. Dans les trois cas, les dosages correspondirent exactement à la formule cobaltique. Selon le genre de cristallisation, ce corps est en gros cristaux noirs ou en aiguilles vert très foncé, fondant à 118-119°; Dubsky à indiqué 117°.

Éthylxanthate de nickel $(C^2H^5O.CS^2)^2Ni$. — Cristaux brun foncé, brillants (mordorés), fondant à 134-135°; Dubsky, Beer et Frank ont indiqué 137°.

n-Propylxanthate cobaltique $(C^3H^7_nO.CS^2)^3Co$. — Masse verte obtenue cristallisée, fondant à 60°.

n-Propylxanthate de nickel $(C^3H^7_nO.CS^2)^2Ni$. — Lamelles parallélogrammiques, brillantes, jaune brun, fondant à 103°.

n-Butylxanthate cobaltique $(C^4H^9_nO.CS^2)^3Co$. — Masse poisseuse, noire, se décomposant rapidement à l'étuve à 100°. Cette observation s'applique aussi au sel de nickel ainsi qu'aux sels homologues.

n-Butylxanthate de nickel $(C^4H^9_nO.CS^2)^2Ni$. — Lamelles brillantes, à reflets jaunâtres, fondant à 88-89°.

i-Butylxanthate cobaltique $(C^4H^9_iO.CS^2)^3Co$. — Cristaux fondant à 109-110°.

i-Butylxanthate de nickel $(C^4H^9_iO.CS^2)^2Ni$. — Cristaux noirs, brillants, fondant à 118-119°.

i-Amylxanthates cobaltiques et cobalteux $(C^5H^{11}_iO.CS^2)^3Co$ et $(—)^2Co$. — Masses poisseuses, solubles dans le chloroforme; l'alcool précipite le sel cobalteux du mélange dissous dans le chloroforme.

i-Amylxanthate de nickel $(C^5H^{11}_iO.CS^2)^2Ni$. — Cristaux brillants, micacés, à reflets jaunâtres, fondant à 90-91°. On notera la cristallisabilité de ce sel opposée à la difficulté d'obtenir les deux précédents en cristaux.

Benzylxanthates cobaltique et cobalteux $(C^6H^5.CH^2O.CS^2)^3Co$ et $(—)^2Co$. — Le premier est en cristaux fondant à 130-131°. Le second n'a pas été obtenu cristallisé.

B. Dérivés d'alcools secondaires.

i-Propylxanthate cobaltique $(C^3H^7_iO.CS^2)^3Co$. — Beaux prismes noirs et brillants, fondant à 159°.

Sec-Butylxanthate cobaltique $[C^2H^5(CH^3)CHO.CS^2]^3Co$. — Masse poisseuse; il se forme en même temps passablement de sel brun, mais on n'a pu le récoller sans décomposition manifeste.

Sec-Butylxanthate de nickel $[C^2H^5(CH^3)CHO.CS^2]^2Ni$. — Masse très confusément cristalline.

Menthylxanthates cobaltique et cobalteux. — Bien que l'existence de ces combinaisons soit certaine, on n'a pu les obtenir pures, car elles se décomposent pendant l'évaporation des solvants. On trouve un excès de cobalt lors de l'analyse.

C. Dérivé d'un alcool non saturé (allylique).

Otto et del Rosso (1) ayant préparé de nombreux allylxanthates ont noté pour le sel de cobalt un phénomène tout spécial : le précipité, à peine formé par double décomposition en milieu aqueux, dégage de petites bulles gazeuses; si on le récolte, on trouve une

(1) B. Otto et G. del Rosso, *Gazz. chim. ital.*, 1909, t. 39 (I), p. 15.

teneur en cobalt très élevée de 30.73 à 30.96 0/0 qui correspond à celle de la formule $C^3H^5O.CS.SCo$ (avec Co monovalent). La préparation faite au sein du sulfure de carbone par la méthode de Hlasiwetz ne donne que des matières poisseuses. Nous avons répété la double décomposition par voie humide et constaté que le gaz était de l'oxysulfure de carbone. D'autre part, le précipité, séché dans le vide, nous donna des chiffres un peu différents de ceux d'Otto et del Rosso, soit 25.7 de Co et 29.4 0/0 de S, alors que leur formule demande 30.74 de Co et 33.47 de S; ce précipité n'est pas un corps homogène; le chloroforme en a enlevé une partie soluble contenant 9.53 de Co 0/0 et a laissé une partie insoluble en contenant 32.85.

Il est possible qu'il se fasse de l'allylmercaptide $(C^3H^5S)^2Co$ provenant du sel cobalteux $(C^3H^5O.CS^2)^2Co$ par perte d'oxysulfure de carbone; ce corps exigerait 28.7 de Co et 31.2 0/0 de S; mais ce n'est là qu'une hypothèse.

(École supérieure de Pharmacie de Paris).

N° 57. — Sur les spectres d'absorption des thiosulfocarbamates et xanthates de cobalt; par MM. Marcel DELÉPINE et Louis COMPIN.

(12.3.1920)

Dans le mémoire précédent nous avons dit que les thiosulfocarbamates et les xanthates cobaltiques avaient une couleur fort semblable. Nous avons tenu à comparer d'une façon plus précise les couleurs de quelques uns d'entre eux, d'après leurs spectres d'absorption dans la lumière visible et l'ultra violet.

Pour l'examen au spectroscope ordinaire, nous avons pris le diméthylthiosulfocarbamate el l'éthylxanthate cobaltiques, $[(CH^3)^2N.CS.S]^3Co$ et $(C^2H^5O.CS.S)^3Co$ dont les poids moléculaires respectifs 419.6 et 422.6 ne diffèrent que de quelques unités. Les solutions ont été faites dans le chloroforme à des dilutions diverses, sous une épaisseur constante d'un centimètre; les concentrations ont été exprimées en quantités de cobalt en grammes par centimètre cube de solution, ce qui correspond à une quantité de sel environ 7 fois plus forte.

Etant donné le repérage arbitraire du spectre visible comme suit sur le micromètre :

8 à 30	rouge;	75 à 90	bleu;
30 à 35	orange;	90 à 105	indigo;
35 à 50	jaune (avec Na = 40);	105 à 120	violet;
50 à 75	vert;		

nos constatations peuvent se résumer dans le tableau suivant, qui contient les limites des parties lumineuses transmises pour un éclairage déterminé :

Diméthylthiosulfocarbamate.

1/1000

Vert sombre de 50 à 57.

1/2000

Rouge estompé de 3 à 7.
Pénombre orangée de 40 à 43.
Lumière jaune et verte de 43 à 59.
Vert dégradé de 54 à 62.

Bande noire de 7 à 40
et au delà de 62.

1/3000

Bouge de 3 à 12.
Pénombre orangée de 35 à 40.
Orangé, jaune, vert et bleu de 40 à 67.
Bleu dégradé de 67 à 70.

Bande noire de 12 à 35
et au delà de 70.

1/4000

Rouge de 3 à 16.
Rouge et orangé faible de 16 à 32.
Orangé, jaune, vert et bleu de 32 à 68.
Bleu dégradé de 68 à 70.

Éthylxanthate.

1/1000

Un peu de rouge de 3 à 5.

1/1333

Rouge faible de 3 à 14-16.
Dégradé jaune de 42 à 48.
Lumière verte de 48 à 59.
Vert dégradé de 59 à 65.

Bande noire de 16 à 42
et au delà de 65.

1/2000

Rouge de 3 à 16.
Dégradé jaune de 40 à 48.
Vert de 48 à 65.

Bande noire de 16 à 40
et au delà de 65.

1/3000

Rouge net de 3 à 15.
Pénombre orangée de 18 à 38.
Orangé et jaune de 38 à 48.
Jaune vert et bleu de 48 à 69.

Il y a une grande ressemblance entre les deux spectres; cependant, d'une façon générale, les xanthates paraissent plus transparents que les thiosulfocarbamates, les solutions de xanthates à 1/1333, 1/2000 et 1/3000 donnant des aspects très voisins de ceux des thiosulfocarbamates à 1/2000, 1/3000 et 1/4000; le rouge passe mieux à travers les xanthates, tandis que c'est le vert pour les thiosulfocarbamates. Enfin, il est net dans les deux cas que le rouge est reporté vers l'infra-rouge et que ce déplacement atteint les autres couleurs. Le milieu de la bande noire est vers 23 pour les thiosulfocarbamates et vers 28 pour les xanthates.

Pour la photographie des spectres ultraviolets, nous nous sommes servis du spectrographe de M. Féry que M. Copaux a bien voulu mettre à notre disposition, à l'Ecole municipale de Physique et de Chimie industrielles de Paris. La lumière était fournie par un aro

au fer. Les solutions furent naturellement beaucoup plus étendues et examinées sous une épaisseur d'un centimètre dans une cuve de quartz; des solutions à 1/16.000 de métal ne donnent qu'un spectre réduit à quelques raies après 20 minutes de pose; plus concentrées, elles ne donnent rien.

Les solutions étaient faites dans le chloroforme qui, d'après MM. Massol et Faucon, ne présente pas de bandes (1); il éteignait seulement, dans nos expériences, les radiations plus courtes que $\lambda = 245$. Les clichés furent faits en photographiant successivement l'arc au fer, le chloroforme pur, les différentes solutions à 1/720.000; 640.000; 480.000; 320.000; 160.000; 80.000; 40.000; 20.000 et 16.000.

Avec le diméthylthiosulfocarbamate, les spectres sont presque complets pour 1/720.000, 640.000 et 480.000; on y perçoit pourtant des bandes d'absorption vers $\lambda = 256$, 263, 276-283, 294, ainsi que certainement des raies moins nettes dans diverses parties. Pour la solution 1/320.000 les bandes précédentes s'élargissent; à 1/160.000 le spectre en deçà de $\lambda = 357$ disparait; il se rétrécit de plus en plus avec les concentrations plus fortes. Avec 1/16.000 on ne voit plus que très difficilement quelques raies vers $\lambda = 425$ (violet extrême).

Le xanthate de cobalt donne un assemblage de spectres pour ainsi dire identique; il y a des nuances qu'un examen attentif fait ressortir; par exemple, l'absorption est plus grande entre $\lambda = 276$ et $\lambda = 298$, et entre $\lambda = 298$ et $\lambda = 344$; les raies lumineuses sont moins nombreuses pour les concentrations faibles. Par contre, aux concentrations plus fortes (1/80.000 à 1/16.000) la partie lumineuse vers le violet est plus intense et plus large; la solution à 1/16.000 donne nettement quelques raies, tandis que le thiosulfocarbamate n'avait, pour ainsi dire, rien transmis.

Nous avons d'ailleurs fait d'autres photographies en superposant sur une même pellicule les spectres des deux combinaisons à 1/720.000 et 1/480.000 qui permettent de faire des comparaisons plus serrées, que nous ne pouvons le produire ici (Voir thèse Compin).

Une autre série intéressante a consisté à rapprocher sur une même pellicule les spectres des solutions à 1/480.000 de diméthyl- et dipropylthiosulfocarbamates, d'éthyl-, de *i*-propyl, et de benzylxanthates. Le premier et le dernier qui diffèrent par le remplacement de $(CH^3)^2N$ par $C^6H^5.CH^2.O$, sont cependant très semblables.

(1) Manol et Faucon, *C. R.*, 1914, t. 159, p. 314.

On voit ainsi combien, au point de vue de l'absorption, est prépondérante l'action des groupes — CS.S]^{3}Co qui sont communs à chacun d'eux ; elle domine toutes les singularités du reste de la molécule.

(Ecole supérieure de Pharmacie de Paris).

N° 58. — Sur les combinaisons tartriques de l'antimoine ; par M. A. BLANCHETIÈRE.

(24.3.1920)

Les nombreuses combinaisons décrites par les auteurs comme résultant de l'action de l'oxyde antimonieux sur l'acide tartrique peuvent être rapportées à trois types :

1° *Combinaisons normales.* — Ce sont les tartrate acide et tartrate neutre d'antimoine de Berzelius (1) et de Péligot (2) qui sont devenus, en suivant les idées de Jungfleisch (3), les acides monostibio et distibio tartriques (4) ;

2° *Combinaisons renfermant un excès d'acide tartrique*, dont le type est le sel suracide de Peligot (2) auquel cet auteur assigne la formule :

$$OH\text{-}Sb = (C^4H^5O^6)^2$$

3° *Combinaisons basiques*, renfermant un excès d'oxyde d'antimoine comme en ont obtenu presque tous les auteurs qui se sont occupés de la question, notamment Péligot (2), Clarke et Helena Stallo (5), Clarke et Ewans (6), Güntz (7).

Ces combinaisons sont obtenues tantôt directement par action de l'oxyde d'antimoine sur les solutions d'acide tartrique, tantôt par

(1) Berzelius. *Traité de chimie*, traduction Esslinger, t. 4, p. 482. Paris 1836.

(2) Péligot. Sur la composition des sels d'antimoine. (*Ann. Chim. Phys.*, 1847 (3), t. 20, p. 283 à 301).

(3) Jungfleisch, *Bull. Soc. Chim.*, 1883 (2), t. 40, p. 98.

(4) J'emploie la nomenclature : acides mono et distibiotartrique de préférence à celle généralement employée d'acide tartromono et tartrodiantimonieux, car, d'après Jungfleisch, les fonctions alcool de l'acide tartrique sont éthérifiées par l'hydrate métaantimonieux et par suite les fonctions acides libres sont celles de l'acide tartrique et non celles de l'acide antimonieux. On a affaire à un acide tartrique substitué et non à un acide antimonieux.

(5) F. W. Clarke et Helena Stallo. Die Constitution der Antimontartrate, (*D. Ch. G.*, 1880, t. 13, p. 1787-1796.

(6) F. W. Clarke et Charles Seth Ewans. Untersuchungen über die weinesteinsauren Antimonsalze (*D. Ch. G.*, 1883, t. 16, p. 2379.

(7) Güntz. Sur les tartrates d'antimoine et sur l'émétique. *Ann. Chim. Phys.*, 1888 (6), t. 13, p. 388-411.

action de solvants, soit sur les dissolutions précédentes, soit sur leurs produits d'évaporation.

Ainsi :

Pour Berzelius (*loc. cit.*), la précipitation par l'alcool d'une dissolution saturée d'oxyde d'antimoine dans une solution d'acide tartrique conduit à l'obtention du tartrate neutre d'antimoine ou acide distibio-tartrique de la nouvelle nomenclature ; fait contrôlé par Péligot (*loc. cit.*), mais contesté par Clarke et Stallo (*loc. cit.*) qui n'ont obtenu ainsi qu'un corps renfermant 38,34 0/0 de Sb au lieu de 42,10 0/0 exigés par la théorie pour le tartrate acide lui-même au lieu du tartrate neutre.

Péligot (*loc. cit*), obtient le tartrate acide d'antimoine en abandonnant à un long repos une dissolution sirupeuse obtenue en faisant dissoudre à refus de l'oxyde antimonieux dans une solution d'acide tartrique, fait contesté par Güntz (*loc. cit.*) qui n'a jamais pu obtenir à *chaud* des rapports de l'acide tartrique à l'antimoine :

$$\frac{T}{Sb}$$

inférieurs à 5, et à *froid* le même rapport inférieur à 3. Le fait paraît également contesté par Baudran (1) qui, avec l'oxyde préparé à *chaud*, n'arrive pas à dissoudre 1 atome de Sb dans 1 molécule d'acide tartrique et qui, avec l'oxyde préparé à *froid*, prétend aboutir d'emblée au tartrate neutre ou acide distibiotartrique en faisant réagir un excès d'oxyde (*loc. cit.* p. 11).

Même incertitude en ce qui touche les produits préparés par précipitation des solutions ou par épuisement des produits d'évaporation. Nous l'avons déjà vu à propos de la préparation du tartrate neutre, il en est de même des tartrates plus ou moins basiques préparés par Clarke et Stallo, Clarke et Ewans, Güntz et enfin par Bougault (2), sur la composition desquels ces auteurs ne s'accordent pas.

Ayant résolu de reprendre l'élude de ces corps, j'ai commencé par étudier systématiquement l'action de l'oxyde antimonieux sur les solutions d'acide tartrique ; puis j'ai recherché comment se comportaient les solutions obtenues tant par l'évaporation (soit au B.-M., soit dans le vide), que vis-à-vis des agents de précipitation (alcool, mélange éthéro-alcoolique, acétone) ; enfin j'ai voulu me

(1) Baudarn. Etude sur les émétiques. (*Thèse de Pharmacie*, Paris, Gauthier-Villars, 1900).

(2) Bougault, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, (3), t. 35, p. 338.

rendre compte de l'action des mêmes agents (alcool, acétone) sur les produits solides obtenus à partir des solutions tartro-antimonieuses.

Toutes les expériences des auteurs cités plus haut, ayant porté uniquement sur l'acide tartrique droit, j'ai, en outre, étendu mes recherches à l'acide racémique, et les résultats obtenus avec ce dernier, ne sont pas, comme on le verra, les moins instructives.

I. Techniques.

Conformément aux indications de Baudran, je me suis toujours servi d'oxyde d'antimoine préparé à froid en versant par petites fractions une solut. chlorhydrique de trichlorure d'antimoine dans une solution concentrée d'ammoniaque en excès de façon à éviter toute élévation notable de température (celle-ci n'a jamais dépassé 35°) et en agitant constamment pour maintenir à chaque affusiou le chlorure d'antimoine en présence d'un excès d'ammoniaque et éviter la formation de l'oxychlorure difficile à décomposer. L'hydrate antimonieux précipité à froid était maintenu en solution ammoniacale jusqu'à ce qu'une prise d'essai, lavée et bouillie avec de l'ammoniaque pure ne cède plus de chlore à cette dernière.

L'oxyde ainsi préparé était mis à réagir *en excès* vis-à-vis des solutions d'acide tartrique dans les conditions qui seront indiquées dans chaque cas particulier. Des prises d'essais, effectuées au bout de temps variables, permettaient de doser l'acide tartrique et l'antimoine et d'établir chaque fois le rapport :

$$\frac{T}{Sb}$$

de l'acide au métalloïde.

Le dosage de l'acide tartrique a généralement été fait au moyen d'alcali N/10 en présence de phénol-phtaléine suivant les recommandations de Güntz (*loc. cit.*).

Le dosage de l'antimoine a été fait au moyen de l'iode N/10 en liqueur alcaline :

$$2SbO^2H + 2I^2 + H^2O = Sb^2O^5 + 4IH$$

en présence de sesqui-carbonate d'ammoniaque selon les indications de Denigès (1); la fin de la réaction est ainsi beaucoup plus

(1) Denigès, *Précis de chimie analytique*, 4e édit., p. 688-689, Paris, Maloine, 1913.

nette qu'en opérant en présence de bicarbonate de soude comme le recommandent d'autres auteurs.

II. Etude quantitative de la dissolution de l'hydrate antimonieux dans les solutions d'acide tartrique.

I. *Cas de l'acide tartrique* droit *agissant* à froid. — Une solution sensiblement 2-N d'acide tartrique est introduite dans un flacon avec un notable excès d'oxyde d'antimoine récemment préparé à froid. Le flacon bouché est fixé à un agitateur mécanique. L'agitation, continue durant la journée, était interrompue de 20 heures à 8 heures le lendemain matin, soit 12 heures sur 24 heures environ. Des prélèvements faits au bout de temps variables montrèrent que la teneur en acide tartrique ne variait pas sensiblement; 10 cc. de liquide limpide, dilué au 1/10, exigaient 18^{cc},9 d'alcali N/10, la marche de la dissolution est donnée par le tableau suivant :

Tableau I.

Temps de contact en heures.	cc. de I N/10 absorbés.	$\frac{T}{Sb}$.
0,30	3,15	6,00
1,30	4,70	4,03
2,30	5,55	3,41
5,30	6,40	2,06
8,00	7,10	2,67
25,00	8,00	2,36
33,00	8,60	2,20
57,00	9,20	2,05
81,00	9,60	1,97
105,00	9,90	1,90
154,00	10,05	1,87
250,00	10,30	1,835
418,00	10,60	1,79
587,00	10,65	1,77
754,00	10,75	1,76

II. *Cas de l'acide tartrique* droit *agissant* à chaud. — La solution tartrique, mélangée d'un excès d'oxyde antimonieux était portée à l'ébullition sous condenseur à reflux, des prises d'essais faites au bout de temps variables étaient analysées par les méthodes indi-

quées plus haut. Des irrégularités s'étant produites dans la réfrigération forcèrent à certains moments de diluer la liqueur d'où irrégularité apparente des chiffres trouvés, mais la variation du rapport :

$$\frac{T}{Sb}$$

est bien régulière comme dans le cas précédent. Ici, les temps de contact indiqués sont les temps réels d'ébullition, les temps de contact à froid, provenant de l'interruption du travail la nuit, n'entrant pas en ligne de compte.

Les résultats trouvés sont indiqués dans le tableau suivant :

TABLEAU II.

Temps de contact en heures.	cc. d'alcali N/10 absorbés.	cc. de I N/10 absorbés.	$\frac{T}{Sb}$.
1,00	25,75	8,40	3,06
2,00	26,00	9,20	2,83
6,00	26,00	9,20	2,83
10,00	26,50	9,70	2,73
17,30	27,00	9,90	2,73
19,45	27,10	10,30	2,70
27,30	23,40	8,70	2,69
36,30	22,90	10,10	2,27
53,00	19,70	8,70	2,27
62,00	14,60	6,70	2,28
66,00	18,90	8,60	2,20

III. *Cas de l'acide tartrique* racémique *agissant* à froid. — L'expérience a été conduite comme dans le cas de l'acide droit agissant à froid, à cette différence près que l'agitation ne fut pas pratiquée d'une façon continue durant le jour, le flacon renfermant le mélange fut agité occasionnellement soit environ une douzaine de fois chaque jour.

TABLEAU III.

Temps de contact en heures.	cc. de 1 N/10 absorbés.	$\frac{T}{Sb}$.
0,30	2,79	9,30
0,00	3,84	6,53
4,00	3,11	4,97
6,00	6,21	4,09
8,00	6,75	3,78
23,00	7,52	3,38
28,00	7,67	3,33
32,00	7,96	3,20
88,00	8,12	3,13
96,00	8,67	2,94
120,00	8,70	2,93
167,00	9,20	2,78
192,00	9,10	2,78
330,00	9,55	2,68
503,00	9,72	2,59

D'autres expériences ont montré, à diverses reprises, qu'en pratiquant l'agitation continue durant la journée, on arrive avec l'acide racémique à obtenir un rapport :

$$\frac{T}{Sb} = 2$$

en 180 à 200 heures, c'est-à-dire que la dissolution paraît bien se faire plus lentement que dans le cas de l'acide droit.

L'examen des chiffres obtenus permet un certain nombre de conclusions :

1. L'allure de la dissolution confirme les idées de Jungfleisch touchant la constitution des dérivés tartriques de l'antimoine ; cette dissolution, d'abord rapide, puis de plus en plus lente correspond bien à une éthérification et non à la formation d'un sel. Mes recherches s'accordent avec les constatations thermochimiques de Güntz établissant que la formation de ces composés est endothermique comme celle des éthers et non exothermique comme celle des sels.

2. Même avec l'oxyde d'antimoine préparé à froid la dissolution est extrêmement lente comme l'ont indiqué Güntz et Adam (1).

(1) ADAM. Sur les émétiques. *Bull. Soc. Chim.*, 1894 (3), t. 11, p. 597.

Si elle aboutit au tartrate acide ou acide monostibiotartrique, ce ne peut être évidemment qu'au bout d'un temps fort long et il m'est difficile de comprendre que Baudran ait pu écrire (*loc. cit.*, p. 12) « La combinaison se fait facilement et intégralement ».

3. La dissolution si lente de l'hydrate antimonieux dans les solutions tartriques ne me permet pas davantage de m'expliquer que Baudran puisse avoir obtenu l'acide distibiotartrique (acide tartrodiantimonieux de cet auteur). Il ne donne pas d'ailleurs d'analyse de ce composé alors qu'il en fournit une de l'acide monostibiotartrique (acide tartroantimonieux (1).

4. Ces chiffres confirment les constatations de Güntz et Baudran montrant que l'oxyde d'antimoine se dissout moins à chaud qu'à froid et que, par conséquent, il y a intérêt à préparer à froid les acides stibiotartriques.

5. Il n'y a pas de différence essentielle entre la dissolution de l'hydrate antimonieux dans l'acide droit et dans l'acide racémique, seule la vitesse de dissolution est plus faible dans ce dernier.

6. L'oxyde préparé à froid se dissout mieux que l'oxyde préparé à chaud comme l'a bien montré Baudran. C'est ainsi qu'en 754 heures, le rapport des deux corps est :

$$\frac{T}{Sb} = 1,76$$

alors que Güntz opérant avec de l'oxyde à chaud a obtenu :

$$\frac{T}{Sb} = 5,02$$

et à froid :

$$\frac{T}{Sb} = 3$$

III. — Produits auxquels aboutit l'évaporation des solutions précédentes.

I. *Solutions obtenues à partir de l'acide tartrique droit.* — Que l'on parte de dissolutions obtenues au moyen de l'oxyde antimonieux préparé à froid ou de l'oxyde antimonieux préparé à chaud, que la digestion de l'oxyde ait lieu à froid ou à chaud, enfin quelles que soient les proportions relatives d'acide et d'oxyde

(1) Dans les chiffres d'analyse donnés p. 11 de son mémoire, une interversion a été commise et on doit lire, oxyde d'antimoine calculé 50,55 0/0 et non 49,45 0/0; faire le calcul d'après la formule indiquée par l'auteur.

d'antimoine dans la solution, on aboutit toujours à des masses sirupeuses ou gommeuses ne permettant, immédiatement au moins, la séparation d'aucun corps susceptible d'être analysé.

Toutefois avec l'oxyde d'antimoine préparé à froid, on arrive à des masses renfermant des cristaux qu'il est d'ailleurs impossible de séparer de la substance amorphe qui les englobe ; tandis qu'avec l'oxyde d'antimoine préparé à chaud ou chauffé longtemps en présence d'acide tartrique, on obtient des masses sirupeuses sans traces de cristallisation. Ces faits sont conformes à ceux observés par Peligot et par Güntz.

La dissolution sirupeuse obtenue abandonnée longtemps a fourni à Péligot de volumineux cristaux qui furent déterminés cristallographiquement par de la Provostaye et qui seraient du bitartrate d'antimoine à 6 molécules d'eau.

La même expérience a conduit Güntz à des masses incristallisables do composition variable, car cet auteur indique : qui, dans une de mes expériences, répondait sensiblement à la composition :

$$2[C^8H^4O^{10}(SbO^3HO)] + 3C^8H^6O^{12} + 10HO$$

Une masse de ce genre, provenant d'une solution non analysée préalablement, m'a également conduit à un sirop incristallisable qui, abandonné près d'une année, a fourni une masse microcristalline se prêtant à l'analyse.

Cette substance non hygroscopique est facilement soluble dans l'eau, entièrement soluble dans l'alcool à 95 centièmes.

$1^{gr},596$ dissous dans l'eau distillée sont amenés au volume de 50 cc.

10 cc. de la liqueur ainsi obtenue sont saturés par $27^{cc},7$ d'alcali décinormal en présence de phénolphtaléine.

10 cc. sont oxydés par $13^{cc},7$ de I décinormal.

La substance renferme donc 65,2 0/0 d'acide tartrique et 25,78 0/0 d'antimoine. Elle répond à la composition :

$$C^4O^6H^5(SbO)C^4O^6H^6 + 1,5H^2O$$

en effet :

	Calculé.	Trouvé.
Acide tartrique	64.92	65.20
Antimoine (Sb)	25.97	25.78
Eau	5.68	6.50

II. *Solutions obtenues à partir de l'acide tartrique racémique.* — L'examen de ces solutions est très précieux car leur évapora-

tion, soit au B.-M., soit dans le vide, n'aboutit plus aux produits sirupeux précédents, mais fournit d'emblée des produits pulvérulents faciles à séparer à tous moments de la cristallisation et se prêtant par suite à une cristallisation fractionnée.

Une solution dans laquelle :

$$\frac{T}{Sb} = 2$$

évaporée rapidement au B.-M., puis desséchée à l'étuve à 80°, fournit une masse blanche très dure, très adhérente au vase, rappelant assez bien comme aspect et consistance certains calculs urinaires. Cette poudre est entièrement soluble dans l'eau à l'aide de la chaleur, elle n'en est pas précipitée par addition de trois à quatre volumes d'alcool à 95 centièmes, bien qu'elle soit peu ou pas soluble dans ce dissolvant. Cette substance répond à la formule :

$$C^4O^6H^5(SbO)C^4O^6H^6 \text{ anhydre}$$

1gr,1985 dissous dans un volume de 100 cc., fournissent une liqueur dont 20 cc. exigent pour leur saturation en présence de phtaléine 21cc,8 d'alcali décinormal, 20 cc. exigent également pour leur oxydation 11cc,3 de I décinormal.

D'où :

	Calculé.	Trouvé.
Acide tartrique.....	69.0	68.5
Antimoine (Sb).....	27.6	28.3

Ce corps repris par l'eau et fractionné dans le vide se dissocie cependant en ses composants acide monostibiotartrique d'une part, acide tartrique de l'autre.

Voici les résultats d'un premier fractionnement opéré sur environ 20 gr. du mélange précédent :

Fraction.	Poids de celle-ci.	Teneur pour 100.		Rapport $\frac{T}{Sb}$.
		Acide tartrique.	Antimoine.	
1	2	56.3	43.6	1.17
2	12	67.9	28.4	1.91
2	5	74.4	24.2	2.46

Donc :

Le produit de l'action de l'oxyde antimonieux sur une solution d'acide tartrique conduit à dos mélanges d'acide monostibiotartrique et d'acide tartrique libre de composition variable suivant les conditions d'action, en particulier suivant le temps pendant lequel on a laissé réagir les composants.

Dans certains cas, en particulier avec l'acide droit, les mélanges sirupeux auxquels on aboutit, permettent le dépôt de cristaux mixtes, véritables solutions solides, qui ont pu en imposer pour des combinaisons. Tel est le sel suracide de Péligot, par exemple.

Dans d'autres cas, comme avec l'acide racémique, l'état physique sous lequel se déposent ces corps, permet leur fractionnement et on se rend bien compte qu'il ne s'agit que d'un mélange.

IV. — Action des dissolvants sur les produits d'évaporation précédents.

L'acide tartrique étant peu ou pas soluble dans l'éther anhydre et exempt d'alcool, je me suis borné à étudier l'action de l'alcool et de l'acétone qui ont déjà fait l'objet des recherches d'auteurs précédemment cités.

I. *Action de l'acétone.* — Lorsqu'on fait réagir l'acétone sur l'un des produits d'évaporation précédents, il se dissout de l'acide tartrique à l'exclusion de toute trace d'antimoine. L'épuisement complet est beaucoup plus laborieux avec les complexes provenant de l'acide racémique qu'avec ceux de l'acide droit. Avec les premiers, il est bon de n'opérer que sur des petites quantités à la fois, qu'on épuise dans l'appareil de Soxhlet en prenant soin de pulvériser de nouveau la substance plusieurs fois au cours de l'épuisement.

Lorsque celui-ci est complet, dans les deux cas, la composition de la substance répond à celle de l'acide monostibiotartrique à une molécule d'eau

$$C^4O^6H^5(SbO),H^2O$$

Voici en effet les chiffres obtenus :

A) *Acide droit.* — $1^{gr},682$ sont dissous dans l'eau et amenés à 100 cc. 10 cc. de cette solution exigent $11^{cc},1$ d'alcali décinormal pour leur saturation en présence de phénolphtaléine.

10 cc. exigent également 11 cc. de I décinormal pour leur oxydation.

Donc :

	Calculé.	Trouvé.
Acide tartrique	49.50	49.2
Sb	39.63	39.3
Eau	5.95	6.3

B) *Acide racémique.* — Très peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans un excès d'acide tartrique.

1gr,1085 de substance sont dissous dans 50 cc. d'une solution d'acide tartrique dont 10 cc. exigent pour leur saturation 36cc,5 d'alcali décinormal. Cette solution est amenée avec de l'eau au volume de 100 cc.

10 cc. de cette dernière exigent 25cc,45 d'alcali décinormal. Or ces 10 cc. renferment 5 cc. de la solution tartrique précédente qui a servi à la dissolution et qui correspondent à 18cc,25 d'alcali. L'acide tartrique combiné de la substance analysée a donc saturé

$$25,45 - 18,25 = 7^{cc},2$$

d'alcali décinormal.

D'autre part, 10 cc. de la même solution exigent également 7cc,4 de I décinormal pour leur oxydation, donc :

	Calculé.	Trouvé.
Acide tartrique	49.50	48.5
Sb	39.63	39.8
Eau	5.95	6.5

Dans les deux cas, la substance fut séchée dans le vide sulfurique. Séchée à 100-105°, le produit obtenu est anhydre.

C) *Action de l'alcool.* — Le sel suracide droit est entièrement soluble dans l'alcool à 95 centièmes, alors que le sel suracide racémique ne l'est pas : mais les deux sont insolubles dans l'alcool absolu. Toutefois l'alcool absolu lui-même les dissout en partie, il leur enlève de l'acide tartrique et laisse comme résidu l'acide monostibiotartrique. Les chiffres trouvés étant de même ordre que les précédents, il serait superflu de les donner ici.

V. — Précipitation des solutions de sel suracide par addition de solvants neutres.

Les solutions aqueuses des produits droits ou racémiques précédemment décrites ainsi que les solutions hydroalcooliques des produits droits solubles même dans l'alcool à 95 centièmes, sont précipitables par addition d'éther, d'acétone, éther acétique, etc.,

c'est-à-dire de solvants dans lesquels les acides stibiotartriques sont insolubles.

Les précipités ainsi obtenus ont l'aspect colloïdal, ils se séparent très mal de la liqueur mère et donnent de volumineux dépôts par centrifugation. Leur séparation se produit moins mal lorsqu'on fait tomber peu à peu la solution aqueuse ou alcoolique du corps dans un excès du précipitant que lorsqu'on fait l'opération inverse. Le lavage de.oes précipités est extrêmement laborieux.

Desséchés à basse température par un courant d'air sec vers 30-35°, on obtient des masses amorphes, d'aspect vitreux, rappelant assez bien des masses de collodion qui se dessèchent.

Les substances ainsi obtenues, qu'on peut multiplier à l'infini suivant les conditions de la précipitation ne paraissent répondre à aucune composition définie ; aussi ne donnerais-je que deux exemples destinés à montrer l'influence des conditions de précipitation.

Précipitation par l'éther d'une solution hydroalcoolique de sel suracide droit. — Une solution sensiblement saturée du sel suracide droit dans l'alcool à 95 centièmes est divisée en deux fractions :

1re *Fraction.* — Elle est additionnée de 10 fois son volume d'éther en agitant constamment au cours de cette addition qui a lieu en quelques minutes.

Le tout est abandonné au repos pendant 24 heures, centrifugé, remis en suspension dans l'éther et ce dernier additionné de 1 dixième de son volume d'alcool.

De nouveau, on abandonne au repos 24 heures et on recommence dans les mêmes conditions de lavage à l'alcool éther, jusqu'à ce que 10 cc. de liqueur ne fournissent plus de résidu notable à l'évaporation.

Le produit est alors séché lentement à 30-35°, puis dans le vide sulfurique.

La substance ainsi obtenue est presque insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans les solutions acide tartrique, soluble dans HCl.

1gr,512 furent dissous dans HCl et amener au volume de 50 cc.

10 cc. de cette liqueur furent traités par H^2S pour séparer l'antimoine, le précipité de sulfure d'antimoine lavé quantitativement, les liqueurs évaporées au B -M., pour chasser H^2S neutralisées par CO^3K^2, acidifiées par l'acide acétique, et additionnées d'alcool pour précipiter le bitartrate de potasse. Ce dernier, recueilli dans des conditions bien connues, exigea pour sa saturation 7cc),8 d'al-

cali décinormal. Cette quantité d'alcali représente la moitié de celle exigée par l'acide tartrique primitif, puisque c'est celle exigée par la saturation du bitartrate correspondant. La première est donc $15^{cc},6$.

D'autre part 10 cc. de la liqueur chlorhydrique, additionnés d'un excès d'acide tartrique, puis d'un excès de sesquicarbonate d'ammoniaque ont exigé pour leur saturation $19^{cc},7$ de I décinormal. Le pourcentage d'acide tartrique et d'antimoine de la substance est donc :

Acide tartrique	38.85
Sb	37.20

et le rapport moléculaire de l'acide à l'antimoine est :

$$\frac{T}{Sb} = 1,27$$

2me *Fraction.* — Celle-ci est introduite peu à peu, en agitant constamment dans 10 fois son volume d'éther et par ailleurs traitée exactement comme la précédente.

$0^{gr},890$ de substance dissoute et amenée au volume de 50 cc. ont fourni une liqueur dont :

10 cc. ont exigé $9^{cc},7$ d'alcali décinormal pour la saturation de l'acide combiné.

10 cc. ont exigé d'autre part $8^{cc},65$ de I décinormal.

Le pourcentage de l'acide et de l'antimoine est donc :

Acide tartrique	40.8
Sb	29.2

et le rapport moléculaire de l'acide à l'antimoine

$$\frac{T}{Sb} = 1,12$$

donc :

La précipitation ne conduit pas à un composé défini.

Une simple interversion dans le mode d'addition du précipitant conduit à des complexes de constitutions nettement différentes.

Des constatations semblables peuvent être faites en précipitant une solution aqueuse par l'acétone.

Dans tous ces cas, l'acide monostibiotartrique paraît précipité sous forme d'un *colloïde hydrophile* retenant en dissolution des quantités variables d'acide tartrique.

En résumé : les recherches qui précèdent établissent les points suivants :

1° La vitesse de dissolution de l'hydrate antimonieux dans une solution d'acide tartrique concorde avec l'hypothèse de Jungfleisch d'une éthérification. Elle renforce les conclusions tirées par Güntz de l'étude thermochimique de ces composés;

2° La vitesse d'éthérification, relativement grande jusque-là diminue très rapidement lorsque le rapport est aux environs de deux, aussi n'est-il pas étonnant que Péligot ait décrit un sel suracide;

3° La dissolution de l'hydrate antimonieux dans les solutions d'acide tartrique va peut-être jusqu'au rapport

$$\frac{T}{Sb} = 1$$

correspondant à l'ancien tartrate acide d'antimoine de Berzelius, mais ce n'est évidemment qu'au bout d'un temps très long;

4° Le complexe suracide de Péligot ou tout autre complexe plus ou moins riche en antimoine aboutit, par évaporation, à des solutions sirupeuses, difficilement cristallisables, lorsqu'on opère avec l'acide droit.

Avec l'acide racémique au contraire on peut le dédoubler par évaporation fractionnée en acide monostibiotartrique et en produits non définis, plus riches en acide tartrique. Cette méthode ne fournit que de mauvais rendements en acide monostibiotartrique;

5° La vraie méthode de préparation de ce dernier consiste, comme l'a indiqué Bougault, à épuiser à l'acétone les complexes plus riches en acide tartrique;

6° La méthode de précipitation conduit à l'obtention d'un gel hyprophile d'acide monostibiotartrique qui retient un excès d'acide tartrique variable avec les conditions de la précipitation.

N° 59. — Étude expérimentale de l'action de l'iode sur l'acide arsénieux et ses dérivés phénylés; par M. Paul FLEURY.

(12.3.1920).

Nous n'avons pas eu pour but dans ce travail de faire une étude complète de l'équilibre entre les divers constituants résultant de l'action de l'iode sur l'acide arsénieux ou chacun de ses dérivés phénylés.

En ce qui concerne l'acide arsénieux, l'étude a été faite d'une façon très soignée par J. R. Roebuck (1) aussi bien au point de vue de la vitesse de réaction que de l'équilibre proprement dit. Comme nous le verrons au cours de ce travail, quelques-unes de ses expériences peuvent être critiquées. Néanmoins les résultats généraux obtenus par cet auteur ne nous paraissent pas devoir être modifiés par ces critiques et doivent être considérés comme apportant la preuve que cette réaction est bien une réaction d'équilibre, les résultats expérimentaux obtenus concordant d'une façon très satisfaisante avec ceux que l'on peut déduire de la théorie cinétique des équilibres.

Pour notre part, nous voulions seulement comparer dans des conditions aussi simples que possible l'action de l'iode sur l'acide arsénieux et ses trois dérivés phénylés, afin de nous rendre compte d'une façon quantitative des différences existant entre ces quatre corps au point de vue de leur oxydabilité.

Pour réaliser ces conditions de simplicité, nous nous sommes contentés dans la plupart de nos expériences d'opposer équivalent à équivalent : d'une part l'iode, de l'autre le composé arsenical trivalent. Les conditions que nous avons fait varier sont la concentration et la nature du dissolvant qui fut, selon la solubilité du corps étudié, soit de l'eau, soit de l'alcool, avec ou sans adjonction d'iodure alcalin.

La réaction étudiée étant une réaction d'équilibre, nous avons examiné, à titre de vérification, dans quelques expériences, si l'équilibre était le même lorsqu'on partait de l'acide iodhydrique et du composé arsenical pentavalent.

Une fois l'équilibre atteint, il s'agissait de déterminer à ce moment la composition du milieu. Comme nous connaissions la constitution du mélange dont nous étions partis, il nous suffisait de déterminer l'un des quatre constituants pour calculer la composition au moment de l'équilibre.

L'équation est la suivante :

$$As^2O^3 + 2I^2 + 2H^2O \rightleftarrows As^2O^5 + 4HI$$

C'est la détermination de l'iode libre dans le mélange qui nous a paru présenter le plus d'avantages.

Quand il s'agit de l'acide arsénieux, l'équilibre ne s'établit qu'au bout de plusieurs heures. C'est pourquoi, dans ce cas, nous déter-

(1) The rate of the reaction between arsenious acid and iodine, etc. (*Chemistry*, 1902, t. 6, p. 365-98; 1905, t. 9, p. 727-63.

minions l'iode présent au moment où l'équilibre est établi par simple titrage à l'aide de la solution d'hyposulfite de sodium, en opérant aussi rapidement que possible. Nous nous arrêtions dès que la décoloration était obtenue sans nous préoccuper de la mise en liberté subséquente d'iode.

Au contraire, dans le cas des dérivés phénylés, la réaction entre ces corps et l'iode est beaucoup plus rapide et il nous fut impossible de faire un titrage à l'ai le de l'hyposullite, de nouvelles quantités d'iode se trouvant libérées au fur et à mesure que les premières étaient éliminées par l'action de l'hyposulfite. Nous avons dû alors avoir recours à la méthode colorimétrique.

Sans nous faire illusion sur la précision de celte méthode, nous avons estimé que sa sensibilité était suffisante pour le but poursuivi qui était en somme de fixer l'ordre de grandeur des phénomènes.

A. Étude de la réaction entre l'iode et l'acide arsénieux.

Disposition des expériences.

La plus grande partie de nos expériences ont été faites en mélangeant équivalent à équivalent les solutions titrées d'iode et d'acide arsénieux (ou d'acide iodhydrique et d'acide arsénique) de façon à obtenir une solution décinormale N/10 que, par dilution convenable nous amenions à N/13,3 N/20 N/40 N/80 (ou selon les cas, à N/50 N/100). Nous constituions ainsi des séries de concentration décroissante, mais où l'acide arsénieux et l'iode restaient dans le même rapport, ce qui nous a permis de nous rendre compte de l'influence de la concentration sur l'équilibre dans diverses conditions et de comparer cet équilibre avec celui obtenu, dans des conditions analogues, avec les dérivés phénylés de l'acide arsénieux.

Présentation des résultats.

Pour plus de commodité, les concentrations des liqueurs sont représentées en milli-équivalent par litre, de sorte que pour :

Une solution,	N/10	= la concentration	C.....	100
—	N/13,33	—	.....	75
—	N/20	—	.....	50
—	N/40	—	.....	25
—	N/50	—	.....	20
—	N/80	—	.....	12,5
—	N/100	—	.....	10

D'une manière générale si nous appelons D la dilution (c'est par ex. pour une solution N/40 D = 40), pour passer de la concentration C à la dilution D et réciproquement, il suffit d'utiliser la relation.

$$C \times D = 1000 \quad \text{d'où} \quad C = \frac{1000}{D} \quad D = \frac{1000}{C}$$

Nous exprimons nos résultats au moyen d'un rapport qui représente l'état d'équilibre du système. Nous avons choisi pour cela le rapport de l'arsenic transformé dans le sens direct (arsenic pentavalent) à l'arsenic total (multiplié par cent pour éviter les nombres fractionnaires) soit $\frac{100\ As^{v}}{As\ total}$, nous nommons ce rapport taux d'oxydation.

Expériences. — Notre premier soin a été de déterminer le temps nécessaire pour arriver à l'équilibre et, par la même occasion l'influence de la température sur cette vitesse de réaction, mais d'une façon seulement approximative.

Nous avons constaté qu'il y avait une différence considérable de vitesse entre la réaction effectuée à + 30° et celle effectuée à + 4° puisque dans le premier cas l'équilibre peut être considéré comme atteint au bout de 2 à 3 m. tandis que dans le deuxième cas l'équilibre n'est pas encore établi au bout de 24 heures. Par contre, l'état d'équilibre obtenu est pratiquement le même aux deux températures considérées, ou plus exactement, s'il existe une différence, notre méthode n'est pas assez sensible pour la mettre en évidence.

Nous avons ensuite comparé au point de vue de l'équilibre, la réaction effectuée en sens direct ($As^2O^3 + I$) et celle effectuée en sens inverse ($As^2O^5 + HI$) et étudié l'influence de la concentration sur cet équilibre.

Nous avons opéré à des concentrations variables mais les deux constituants étaient toujours opposés équivalent à équivalent. Les expériences ont été faites à + 30°.

La détermination de l'iode resté libre était faite au bout de 24 heures, temps plus que suffisant pour être sûr d'avoir atteint l'équilibre.

Nos résultats sont résumés dans le tableau 1 (p. 494) colonne I.

De l'examen des chiffres obtenus, nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

1° La constitution du mélange pour lequel il y a équilibre entre les quatre constituants reste la même, que l'on parte soit de la réaction $As^2O^3 + I$ soit de la réaction $As^2O^5 + HI$.

2° Le rapport $\frac{100\ As^{v}}{As\ total}$ (taux d'oxydation) diminue avec la concentration : de 86,4 pour une solution de concentration C = 200 (sol. N/5) il atteint 98,2 pour une solution de C = 50 (N/20) et l'oxydation devient pratiquement totale quand la concentration descend à 25 (N/40).

Influence des iodures.

Dans nos premières expériences, nous avons employé pour l'étude de la réaction la solution classique décinormale d'iode contenant environ 25 gr. de KI pour 1000 cc. Nous fûmes surpris de constater que le résultat n'était pas le même que celui obtenu en partant de $As^2O^5 + HI$, comme on peut le voir en comparant dans le tableau 1, les chiffres de la colonne III avec ceux de la colonne I.

Comme nous avions la conviction que la réaction étudiée était une réaction d'équilibre, nous avons émis l'hypothèse que ce désaccord était dû à la présence de KI. En effet, en ajoutant aux expériences réalisées au moyen de $As^2O^5 + HI$ (sens inverse) une quantité de KI égale à celle introduite dans les expériences de la colonne III par la liqueur d'iode, nous avons retrouvé les mêmes chiffres. Ces chiffres sont consignés dans la colonne IV du tableau 1.

TABLEAU 1.

Concentration As^2O^5/4000.	Taux d'oxydation As^{v}/As total.			
	I. $As^2O^3 + I$.	II. $As^2O^5 + HI$.	III. $As^2O^3 + I + KI$.	IV. $As^2O^5 + HI + KI$.
200	86,4	»	»	»
100	95,0	94,5	86,8	86,3
75	96,9	96,5	90,0	90,4
50	98,3	98,2	94,6	95,0
25	100,0	100,0	98,4	98,4

NOTA. — La quantité d'iode ajoutée dans les colonnes III et IV est celle indiquée dans le texte.

Connaissant l'influence des électrolytes sur la dissociation électrolytique des acides, nous nous serions plutôt attendu à voir l'iodure diminuer l'activité de l'acide iodhydrique et par consé-

quent augmenter la proportion d'acide arsénieux transformé. Or, c'est le contraire qui se produit. A concentration égale, la quantité d'acide arsénieux oxydé est plus forte en l'absence de l'iodure qu'en sa présence. C'est-à-dire qu'à la concentration C = 100 (N/10) l'addition de 2,5 0/0 d'iodure de potassium suffit pour abaisser le taux d'oxydation de 95 0/0 à 87 0/0.

Ce phénomène nous a paru intéressant à étudier et nous a mené à quelques applications pratiques.

Il faut remarquer que Roebuck n'avait pu observer ce phénomène par suite même des conditions où il se plaçait. En effet, dans toutes ses expériences, il a soin de maintenir constante la concentration en iodure. Les conclusions générales qu'il tire de ses expériences ne me paraissent pas critiquables, l'addition d'iodure ne changeant pas la nature de la réaction mais la valeur absolue des chiffres trouvés par cet auteur est évidemment erronnée.

Nous avons successivement examiné l'influence de l'iodure de potassium sur la vitesse de la réaction et sur l'équilibre.

Influence de KI sur la vitesse de réaction.

Nous avons déterminé la vitesse de réaction dans le sens direct et dans le sens inverse pour une concentration de KI telle que l'équilibre obtenu représente un taux d'oxydation s'approchant de 50 0/0. On y arrive en employant à 30°, As^2O^3 ou I en solution C = 100 (N/10) avec une teneur en KI de 15 0/0.

Nous avons opéré dans les deux sens.

TABLEAU 2.

Temps.	Taux d'oxydation As^V/As total.	
	Sens direct As^2O^3 + I.	Sens inverse As^2O^5 + HI.
0 h. 5 m.	21,5	88,5
0 h. 10 m.	26,0	85,0
0 h. 20 m.	27,5	78,5
0 h. 40 m.	31,0	67,0
1 h. 20 m.	35,5	53,0
2 h. 40 m.	39,9	»
5 h. 20 m.	»	40,0
18 heures	39,9	30,5

La réaction demande donc dans le sens direct plus de deux heures à 30° pour atteindre son état d'équilibre et dans le sens inverse environ quatre heures; le premier chiffre est d'ailleurs comparable à celui que nous avions trouvé en absence d'iodure.

Comme précédemment, la réaction effectuée soit dans un sens soit dans l'autre aboutit au même état d'équilibre.

Influence de KI sur l'équilibre.

Ce problème a été examiné de deux façons différentes.

D'abord nous nous sommes placés dans les conditions des précédentes expériences relatives à l'influence de la concentration (Cf tableau 1) mais en opérant en présence d'une proportion constante de KI.

Ces expériences sont résumées ci-dessous. Elles ont été faites à + 30° avec 10 et 20 0/0 de KI et les titrages exécutés au bout de 24 heures.

TABLEAU 3.

Concentration As^2O^3/4000.	Taux d'oxydation As^V/As total.		
	I. Sans KI.	II. Avec 10 0/0 de KI.	III. Avec 20 0/0 de KI.
100	95,0	62,8	40,0
50	98,3	68,5	44,0
25	100,0	80,0	58,0
10	»	85,0	68,0

Nous retrouvons donc, en présence d'iodure, le même phénomène que nous avons observé en l'absence de ce corps, c'est-à-dire l'influence de la dilution sur le taux d'oxydation mais ce phénomène est bien plus net puisque, avec 20 0/0 d'iodure, le taux d'oxydation passe de 40 à 68 quand la concentration descend de 100 à 10.

De plus, on voit très nettement l'influence considérable de l'iodure en examinant l'influence de ce corps pour la concentration 25, concentration pour laquelle l'oxydation est totale, en l'absence d'iodure tandis que le taux d'oxydation n'atteint que 58 en présence de 20 0/0 de KI.

Nous avons ensuite étudié, pour une concentration déterminée en As^2O^3, l'effet de doses croissantes de KI. Nous avons égale-

ment examiné l'influence d'une quantité équivalente (au point de vue moléculaire) d'iodure de sodium. Les résultats ont été les mêmes. Les deux iodures peuvent donc se remplacer.

Le tableau ci-dessous résume nos résultats. L'acide arsénieux et l'iode ont été employés en solution N/10 (C = 100).

TABLEAU 4.

Taux d'iodure 0/0	0	5	10	20	30	40	50
Taux d'oxydation As^v/As total.....	95,0	80,0	62,8	40,0	25,5	15,0	4,5

Ce tableau montre que, par addition d'une quantité suffisante d'iodure, la réaction peut être en quelque sorte inversée, puisque dans le cas que nous avons étudié, sans addition d'iodure, l'équilibre s'établit lorsque 95,5 0/0 de l'As total ont été transformés en As pentavalent (As^2O^5). Tandis que, avec addition de 50 0/0 d'iodure, la réaction s'arrête dès que le taux de l'As pentavalent a atteint 4,5. Autrement dit 95,5 0/0 de l'arsenic total restent à l'état trivalent (As^2O^3).

Enfin, comme le mettrait en évidence la traduction graphique du phénomène, l'équilibre qui, au début, se déplace rapidement avec des quantités relativement faibles d'iodure, ne se déplace que de plus en plus lentement quand on arrive aux grosses concentrations, de sorte que, en prolongeant la courbe, il semble qu'il faille une concentration infiniment grande en iodure pour inverser totalement la réaction, autrement dit pour empêcher totalement l'oxydation d'As^2O^3.

Influence de l'alcool.

Comme, dans l'étude que nous poursuivions, l'insolubilité dans l'eau des dérivés phénylés de l'acide arsénieux nous obligeait à opérer en milieu alcoolique, nous avons été amenés à étudier l'influence de l'alcool sur la réaction $As^2O^3 + I$.

Comme pour le cas de l'iodure, nous avons successivement examiné l'influence de l'alcool sur la vitesse et sur l'équilibre de la réaction.

Influence de l'alcool sur la vitesse de réaction.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous. As^2O^3 et I sont à la concentration C = 100 (N/10) le milieu contient 50 0/0 d'alcool en volume. La température était de + 30°. On peut donc

dire qu'au bout de deux ou trois heures, à la température de + 30°, la réaction arrive à son état d'équilibre. C'est à peu près le même chiffre que pour le cas de l'iodure.

TABLEAU 5.

Temps.....	5^m	10^m	20^m	40^m	$1^h 20^m$	$2^h 40^m$	10^h
Taux d'oxydation As^v/As total ..	50,5	56,5	59,5	63,0	67,0	79,5	79,5

Influence de l'alcool sur l'équilibre.

Nous nous sommes d'abord assurés que l'équilibre était indépendant du sens de la réaction. La réaction même en présence d'alcool, reste donc une réaction d'équilibre.

Nous avons tenu aussi à examiner si l'acide iodhydrique ne réagissait pas sur l'alcool. Nous avons constaté que dans les limites de durée de nos expériences, cette petite erreur était tout à fait négligeable.

Nous croyons inutile de relater ces expériences. Ces deux points établis, nous avons expérimenté l'influence de l'alcool sur l'équilibre, en calquant nos expériences sur celles de l'iodure c'est-à-dire en déterminant le déplacement de l'équilibre en fonction de la concentration en alcool.

Les réactifs sont à la concentration C = 100 (N/10) et ont été maintenus 3 jours à + 30°. La concentration de l'alcool a varié (en volume) de 0 à 75 0/0.

Voici les résultats obtenus :

TABLEAU 6.

Alcool 0/0 (en sol.).....	0	25	37,5	50	75
Taux d'oxydation As^v/As total....	95,0	90,0	81,5	76,0	58,0

On voit donc nettement que l'équilibre se déplace dans le sens inverse (diminution du taux d'oxydation ou augmentation de la réduction) en fonction de la concentration en alcool. Ce taux d'oxydation descend de 97 à 58 quand le pourcentage d'alcool passe de 0 à 75 0/0.

Action combinée de l'alcool et de l'iodure.

L'addition d'iodure au liquide alcoolique produit le même phénomène qu'en milieu aqueux de sorte que l'action de l'iodure et

celle de l'alcool viennent se superposer et arrivent ainsi à réduire considérablement le taux d'oxydation de l'As comme le montre le tableau ci-dessous dans lequel nous avons mis en regard les expériences faites avec un même taux d'iodure, sans et avec alcool.

TABLEAU 7.

Concentration $As^2O^3/4000$.	Taux d'oxydation As^V/As total.			
	KI 10 0/0.		KI 20 0/0.	
	Sans alcool.	Avec 50 0/0 d'alcool.	Sans alcool.	Avec 50 0/0 d'alcool.
100	62,8	30,0	40,0	12,0
50	68,5	36,0	41,0	15,0
25	80,0	38,0	58,0	19,0
10	85,0	40,0	68,0	20,0

Nous voyons qu'en solution de concentration C = 100 (N/10), l'addition de 50 0/0 d'alcool abaisse le taux d'oxydation de 62,8 à 30 pour 10 0/0 d'iodure et de 40 à 12 pour 20 0/0 soit respectivement, 52 0/0 et 70 0/0 de sa valeur primitive (valeur en l'absence d'alcool).

Cet abaissement ne varie pas, d'ailleurs, d'une façon très considérable en fonction de la dilution de l'acide arsénieux, de 47,5 à 55 0/0 dans le 1er cas, de 65,9 à 70,6 dans le 2e cas. On peut donc dire que l'influence de l'alcool est d'autant plus marquée que la concentration de l'iodure est plus élevée, comme le met en évidence le tableau suivant qui donne les taux d'oxydation pour une solution de concentration en As^2O^3 C = 100 (N/10).

TABLEAU 8.

KI 0/0.	Taux d'oxydation As^V/As total.		Abaissement du taux d'oxydation 0/0.
	Sans alcool.	Avec 50 0/0 d'alcool.	
0	95,0	76,0	20,0
10	62,8	30,0	52,1
20	40,0	12,0	70,0

B. Étude de la réaction entre l'iode et les dérivés phénylés de l'acide arsénieux.

Notre étude a porté sur les oxydes de monophénylarsine, de diphénylarsine et la triphénylarsine et pour l'étude de la réaction inverse, sur les composés oxygénés de l'arsenic pentavalent correspondant c'est-à-dire l'acide monophénylarsinique, l'acide diphénylarsinique et l'hydrate d'oxyde de triphénylarsine.

Technique. — Une première difficulté provint du fait de la vitesse de réaction, comme nous l'avons déjà signalé au début de cette étude. Nous avons constaté que cette vitesse très lente pour l'acide arsénieux, surtout en présence de l'alcool, était au contraire très rapide avec ses dérivés phénylés de sorte qu'il nous devenait impossible d'opérer par titration à l'aide de l'hyposulfite et nous avons été obligés de recourir à la méthode colorimétrique.

Dès nos premières expériences avec les dérivés des phénylarsines qui avaient pour but de comparer leur action vis-à-vis de l'iode avec celle de l'acide arsénieux, nous nous heurtions à l'insolubilité de ces produits dans l'eau et c'est ce qui nous a amené au chapitre précédent à instituer des expériences dans lesquelles nous avons opéré en présence d'alcool.

Disons de suite que, même dans ces conditions, cette comparaison ne nous a été possible que pour l'oxyde de monophénylarsine qui est encore suffisamment soluble dans l'alcool à 50°. Nous avons pu réaliser péniblement quelques expériences avec l'oxyde de diphénylarsine, mais ce nous fut tout à fait impossible avec la triphénylarsine.

Après avoir ainsi relié, dans la mesure du possible, nos expériences concernant les dérivés phénylés avec les expériences du chapitre précédent, nous avons procédé à une étude comparative de ces trois dérivés au sein de l'alcool à 95° avec ou sans addition d'iodure.

Expériences en présence d'alcool à 50°.

1° Avec l'oxyde de monophénylarsine.

En préparant une solution contenant dans l'alcool à 50°, équivalents égaux d'oxyde de monophénylarsine et d'iode à la concentration C = 100 (N/10), nous avons constaté, au bout de quelques secondes une décoloration presque totale. Il suffisait d'ailleurs d'étendre le liquide de son volume d'eau pour faire disparaître la légère coloration résiduelle.

Nous nous trouvons donc tout à fait à la limite de la réaction.

En présence de KI, nous avons fait la même constatation qu'avec l'acide arsénieux. L'iodure déplace l'équilibre en entravant l'oxydation de l'oxyde de monophénylarsine,

Voici un résumé de nos résultats.

TABLEAU 9.

Concentration $C^6H^5AsO/2000$.	Taux d'oxydation As^V/As total.	
	NaI 20 0/0.	NaI 50 0/0.
100	93,7	67,5
75	93,9	68,3
50	94,4	73,2

On constate d'abord qu'avec 20 0/0 de NaI 94 à 95 0/0 de l'oxyde de monophénylarsine sont encore transformés. Avec 50 0/0 de NaI, le taux s'abaisse à 73-67 0/0.

Si nous comparons ces résultats à ceux donnés par l'acide arsénieux, nous remarquons une différence considérable à la fois dans la vitesse de réaction et dans l'équilibre.

Nous constatons que dans les mêmes conditions de concentration :

1° Sans addition d'iodure, avec l'oxyde de monophénylarsine l'oxydation est pratiquement totale tandis que avec l'As^2O^3 le taux d'oxydation atteint seulement 75 0/0;

2° Avec addition d'iodure, la différence est encore plus nette avec 20 0/0; tandis que 94 0/0 de l'oxyde de phénylarsine sont transformés, le pourcentage n'est que de 12 0/0 avec As^2O^3. Avec 50 0/0 l'oxydation de l'As^2O^3 est arrêtée, tandis que le taux d'oxydation du dérivé phénylé atteint encore 68 à 71 0/0.

3° Avec l'oxyde de diphénylarsine.

La différence d'oxydabilité que nous venons de constater entre l'As^2O^3 et l'oxyde monophénylarsine s'accentue encore si nous comparons As^2O^3 et l'oxyde de diphénylarsine.

Nous avons, en effet, constaté que dans l'alcool à 50° la réaction entre équivalents égaux d'iode et d'oxyde de diphénylarsine était totale non seulement en l'absence d'iodure, mais même en présence de 20 0/0 de ce sel et que l'équilibre ne commence à apparaître qu'en opérant en présence de 50 0/0 d'iodure.

Dans ce cas, pour une concentration en $(C^6H^5)^2AsO$ C = 100, le taux d'oxydation atteint encore 76,6 (en présence 50 0/0 NaI).

Expériences en présence d'alcool à 95°.

Nous avons réduit nos expériences à deux séries la première avec l'alcool à 95° seul, la deuxième en ajoutant de l'iodure, mais nous avons remplacé l'iodure de potassium par celui de sodium plus soluble dans l'alcool. Nous avons eu soin de neutraliser au préalable l'alcalinité de l'iodure.

Voici, brièvement résumés, les résultats obtenus.

Vitesse de réaction. — Nous avons commencé par comparer les vitesses de réaction entre l'iode et les oxydes de monophénylarsine, diphénylarsine et la triphénylarsine à la température ordinaire, avec et sans addition de NaI au sein de l'alcool à 95° et à la concentration C = 100 (N/10). Dans ce but, nous mélangions les solutions, nous les introduisions de suite dans la cuve du colorimètre et faisions une série de mesures à des intervalles déterminés.

TABLEAU 10.

Temps.	Taux d'oxydation As^V/As total.		
	$C^6H^5AsO^2$.	$(C^6H^5)^2AsO$.	$(C^6H^5)^3As$.
0 m. 30 sec.	60,0	87,4	89,9
1 m. 30 sec.	69,7	87,5	89,9
3 minutes	71,1	»	»
6 —	77,8	»	»
12 —	79,2	»	»

Nous n'avons pas fait dans les mêmes conditions les expériences en présence de 20 0/0 de NaI, car des essais préalables nous avaient montré que, tout au moins dans le cas de l'oxyde de monophénylarsine, l'oxydation du composé était presque nulle.

Nous avons préféré faire les expériences en sens inverse, c'est-à-dire opérer la réduction des acides phénylarsiniques et de l'oxyde de triphénylarsine par HI en présence de 20 0/0 de NaI. Les corps réagissants étaient pris à la concentration C = 50 (N/20) pour éviter des colorations trop intenses qui rendent les observations imprécises.

TABLEAU 11.

NaI 20 0/0.	Taux d'oxydation As^V/As total.		
Temps.	Acide monophényl.	Acide diphényl.	Oxyde de triphényl.
0 m. 30 sec.	86,3	48,7	32,1
1 m. 30 sec.	78,3	43,7	32,1
3 minutes	66,7	43,7	»
6 —	51,6	»	»
12 —	43,8	»	»
25 —	36,7	»	»
50 —	28,6	»	»
100 —	21,9	»	»
200 —	18,2	»	»
100 —	18,2	»	»

Ces expériences montrent que dans le cas du dérivé monophénylé, la vitesse de réaction est mesurable tandis que avec les dérivés di- et triphénylés, la réaction est pratiquement immédiate qu'il s'agisse d'oxydation en l'absence de NaI ou de réduction en présence de NaI.

Equilibre. — Après cette première constatation, il nous a semblé intéressant de vérifier, comme cela paraissait probable, que ces réactions étaient bien des réactions d'équilibre.

Nous avons donc examiné si la réaction aboutissait au même état d'équilibre, quel que soit le sens dans lequel elle est exécutée.

Nous avons obtenus les résultats suivants :

TABLEAU 12.

	Taux d'oxydation As^V/As total.	
	Sens direct $As^{III} + I$.	Sens inverse $As^V + HI$.
Dérivé monophénylé	20,0	18,2
— diphénylé	41,2	43,7
— triphénylé	34,4	32,1

On voit donc qu'aux erreurs d'expériences près, le terme auquel on arrive, dans les trois cas, est pratiquement le même soit qu'on parte du système iode + As trivalent, soit au contraire qu'on prenne comme point de départ le système HI + As pentavalent.

Variations de l'équilibre en fonction de la concentration.

Nous avons enfin examiné, comme dans le cas de l'acide arsénieux, comment variait l'équilibre en fonction de la concentration, le rapport des molécules réagissantes étant maintenu constant, et comment se comportait NaI sur l'état de cet équilibre.

TABLEAU 13.

Concentration.	Taux d'oxydation As^V/As total.					
	Sans NaI.			Avec 20 0/0 NaI.		
	Mono.	Di.	Tri.	Mono.	Di.	Tri.
100	79,4	86,7	89,5	2	37,5	»
50	87,6	95,8	95,0	20	43,7	34,4
20	100,0	100,0	100,0	20	47,5	37,5
10	»	»	»	»	50,0	46,0

De cette série d'expériences, nous pouvons conclure :

1° Même au sein de l'alcool à 95°, la réaction d'oxydation va très loin, puisque à la concentration C = 20 (N/50), elle est totale pour les 3 corps étudiés;

2° Il faut atteindre la concentration C = 50 (N/20) pour constater un commencement d'équilibre;

3° A la concentration C = 100 (N/10), l'oxyde de monophénylarsine se distingue nettement des deux autres dérivés;

4° Au contraire, l'oxyde de diphénylarsine et la triphénylarsine se conduisent à peu près de même;

5° L'influence de NaI est très nette et déplace l'équilibre d'une façon considérable. De même que pour l'acide arsénieux, il se conduit comme diminuant l'oxydabilité de l'As III. C'est ainsi que dans le cas du dérivé monophénylé à la concentration C = 100 (N/100) l'oxydation devient pratiquement nulle, ou, ce qui revient au même, l'acide monophénylarsinique est réduit presque en totalité;

6° Si nous comparons les trois dérivés phénylés en présence de NaI, nous retrouvons les mêmes différences qu'en l'absence de ce sel, puisque dans des conditions égales, le taux d'oxydation est de 2 0/0 pour le dérivé monophénylé et de 37 0/0 pour le dérivé diphénylé. Tandis que, par contre, ce dernier donne des taux voisins de ceux du dérivé triphénylé et même se conduit comme étant un peu plus oxydable.

Conclusions.

1° *Au point de vue qualitatif*, l'iode réagit sur l'acide arsénieux et ses dérivés de substitution phénylés (dérivés trivalents) d'une façon identique en transformant ces corps en dérivés de l'As pentavalent et en donnant lieu à une réaction d'équilibre autrement dit la réaction d'oxydation est limitée par la réaction inverse (passage de l'As pentavalent à l'As trivalent par action de HI avec mise en liberté d'iode).

En désignant par R soit un OH soit un radical phényl, on peut schématiser toutes ces réactions de la façon suivante :

$$R^3As_{III} + I^2 \rightleftarrows R^3As_{V}I^2 \qquad R^3As_{V}I^2 + H^2O \rightleftarrows R^3As_{V}O + 2HI$$

Il est à remarquer que la formation du composé d'addition R^3AsI^2 n'est pas hypothétique tout au moins dans le cas des dérivés phénylés. On l'obtient facilement par exemple en ajoutant une solution d'iode en quantité calculée, à une solution chloroformique d'oxyde de monophénylarsine. Il y a décoloration et par évaporation on obtient le composé $C^6H^5AsI^2O$. Ce composé traité par l'eau est rapidement hydrolysé en donnant l'acide monophénylarsinique.

2° *Au point de vue quantitatif*, la différence entre les quatre corps étudiés est très accentuée, et en extrapolant les résultats obtenus, on peut dire que, en milieu aqueux, l'oxydation des dérivés phénylés, si leur insolubilité dans l'eau ne s'y opposait, serait sans doute totale dans des conditions où l'acide arsénieux donne lieu à une réaction d'équilibre et même dans des conditions d'acidité telles que As^2O^3 ne soit pas oxydé.

Mais, même entre les trois dérivés phénylés, notre étude nous permet de faire une distinction très nette. Le dérivé monophénylé se montre nettement différent des deux autres aussi bien au point de vue de la vitesse de réaction que de l'équilibre. Il constitue un véritable terme de passage entre l'As minéral et les deux autres dérivés. Ces deux derniers au contraire, peut-être à cause des

méthodes de mesures, se distinguent difficilement et sont caractérisés par une très grande vitesse de réaction et une oxydabilité très prononcée.

Au point de vue de l'oxydabilité par l'iode, les quatre corps forment donc une série continue où cette propriété va en croissant depuis As^2O^3 jusqu'à la triphénylarsine.

Nous avons montré que, contrairement à ce qu'on pourrait déduire de la connaissance de l'action des sels et de l'alcool sur la dissociation électrolytique des acides, les iodures et l'alcool loin de diminuer le pouvoir de l'acide iodhydrique se conduisaient au contraire comme exaltant ce pouvoir, autrement dit comme favorisant la réduction de l'As^V en As^{III} par HI. La présence d'un iodure ou de l'alcool ou des deux corps réunis déplace l'équilibre et même, à une concentration suffisante, peut inverser totalement la réaction. La découverte de ces deux faits nous a précisément permis d'établir les conclusions précédentes relativement aux différences qui distinguent les corps étudiés.

Pour fournir une interprétation de ces phénomènes il faut, à notre avis, considérer l'état de l'iode en solution dans l'iodure et dans l'alcool.

Des travaux assez nombreux (1) ont montré par des voies diverses que, dans les solutions d'iode dans Kl l'iode était associé tout au moins partiellement à la molécule de Kl sous forme de composés dits « periodurea » auxquels les auteurs attribuent d'ordinaire la formule KI^3. L'iodure se trouve donc dans ce cas en liaison plus ou moins lâche avec Kl. Il en serait de même pour l'acide iodhydrique. Il n'est pas défendu également de penser que la solution contient des molécules d'iode associées entre elles ou avec Kl en nombre plus élevé et que la concentration relative de ces molécules complexes ainsi que leur degré de condensation sont fonction, toutes choses égales d'ailleurs, de la concentration de Kl, de sorte que l'état de l'iode dans les solutions de Kl se rapprocherait d'autant plus de l'état solide que les solutions d'iodure seraient plus concentrées jusqu'au point de déplacer l'équilibre et d'inverser le sens de la réaction.

D'ailleurs, le sens thermique de cette réaction est variable selon l'état sous lequel on considère l'iode dans la solution. Pour la réaction dans le sens direct, il y aurait, selon qu'on y admet l'iode à l'état gazeux ou à l'état solide, dégagement de $18^{cc},1$ ou absorption de $9^{cc},1$.

(1) Ch. Burgess and D. Chapman, *Journ. of Chem. Soc.*, London, 1904, t. 85, p. 1305; Laurie, *Zeit. phys. Ch.*, 1908, t. 64, p. 615.

Enfin, en faveur de cette opinion, on peut faire valoir la relation généralement admise entre la couleur des solutions d'iode et l'état de l'iode dans ces solutions, les solutions violettes sont considérées comme contenant l'iode dans un état semblable à l'état gazeux tandis que les molécules d'iode sont considérées comme de plus en plus polymérisées au fur et à mesure que la couleur de la solution varie, selon le solvant, du violet au brun en passant par le rouge et le rouge brun. Gautier et Charpy (1) ont montré que en solution éthérée, on était amené à donner à la molécule d'iode la valeur I^4. Le cas de l'alcool est analogue et c'est ce qui explique, sans doute, les résultats obtenus dans nos expériences sur le rôle de l'alcool dans l'état d'équilibre de la solution, rôle tout à fait analogue à celui de l'iodure et relevant d'une cause en somme presque identique.

École supérieure de pharmacie de Paris.

N° 60. — Sur le dosage des petites quantités d'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate de baryum en présence et en l'absence du phosphore en combinaison organique; par M. S. POSTERNAK.

(27.3.1920)

Depuis quelques années se fait sentir, dans la littérature biochimique, un besoin réel d'une méthode simple, rapide et précise de dosage des petites quantités d'acide phosphorique.

On commence à s'apercevoir que ce n'est pas en dosant les phosphates dans les *ingesta* et les *excreta* qu'on arrivera à approfondir nos connaissances sur le rôle physiologique si obscur du phosphore, mais plutôt en orientant les recherches du côté des organes, des tissus et des cellules, et surtout du côté du sang, sur la composition duquel se répercute toute modification de l'équilibre nutritif.

Les quantités de P^2O^5 qu'on a le plus souvent l'occasion de déterminer dans les expériences biochimiques, sont de l'ordre de mgr. et des fractions de mgr., et l'on conçoit facilement que les procédés habituels de dosage n'y trouvent pas d'application. Aussi Bloor, Greenwald, Feigl ont-ils recours, dans leurs recherches sur le sang, à la *néphélométrie*.

Cette méthode, appliquée pour la première fois au dosage des

(1) *C. R.*, 1890, t. 110, p. 189.

phosphates par Pouget et Chouchak (1), repose sur l'appréciation de l'intensité du trouble, provoqué dans une solution étendue des phosphates par le nitromolybdate de strychnine. Elle peut rendre des services en l'absence de toute substance susceptible de donner une coloration ou un trouble par le réactif employé. Comme toutes les méthodes colorimétriques, elle demande une appréciation subjective, forcément variable suivant l'observateur.

Ayant eu à déterminer, au cours d'un travail sur l'évolution du phosphore dans la plante, des quantités d'acide phosphorique de l'ordre de grandeur indiqué précédemment, je me suis mis à l'étude d'une méthode pondérale, mieux appropriée que la néphélométrie aux dosages biochimiques.

L'idée de doser des petites quantités d'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate de baryum appartient à Riegler (2) qui l'a appliquée, en tout cinq fois, entre 10 et 50 mgr. P^2O^5.

Cet auteur précipite la solution phosphatée à chaud par une liqueur molybdique contenant par litre : 50 gr. de molybdate, 20 gr. de nitrate d'ammonium et 750 cc. HNO^3 (D 1,2). Le précipité est dissous dans l'ammoniaque, reprécipité par un excès de chlorure de baryum, recueilli sur un filtre taré et pesé après séchage à 100° jusqu'à poids constant.

Riegler attribue au phosphomolybdate de baryum ainsi obtenu la formule empirique :

$$Ba^{27}(MoO^4)^{24}P^2O^8 + 24\,H^2O$$

sans l'appuyer toutefois par des données analytiques. Il suffirait de multiplier le poids du phosphomolybdate de baryum par $0^{gr},0175$ ou par $0^{gr},00764$ pour trouver la quantité de P^2O^5 ou de P cherchée.

J'ai soumis à l'analyse directe ce sel, préparé d'après les indications de Riegler : mes résultats ne s'accordent guère avec la formule en question.

Analyse du sel séché à 100°.

Substance	0,7854 gr	perd au rouge 0,0116 H^2O
—	0,9353	perd au rouge 0,0140 H^2O
—	0,9353	; $BaSO^4$ 0,7495 et $Mg^2P^2O^7$ 0,0259
—	1,1803	; $BaSO^4$ 0,9472 et $Mg^2P^2O^7$ 0,0331

(1) *Ce Bulletin*, (4), t. 5, 1909, p. 104 ; t. 9, 1911, p. 649.
(2) *Zeit. anal. Chem.*, t. 41, 1902, p. 675.

	Trouvé.	Calculé pour $Ba^{27}(MoO^4)^{24}P^2O^8 + 24\,H^2O$.
H^2O	1,48-1,50	5,26
Ba	47,15-47,22	45,49
P.....	0,771-0,780	0,759

L'idée de Riegler n'en paraît pas moins intéressante. L'introduction du baryum dans le phosphomolybdate a pour effet d'élever considérablement son P. M. déjà respectable, ce qui est de nature à permettre le dosage pondéral des dixièmes et même des centièmes de mgr. P. Déjà Eggertz (1) a remarqué qu'il était possible de déceler nettement $0^{mgr},01$ P au moyen de la liqueur molybdique.

La formule de Riegler s'inspire de celle qu'on attribue généralement, depuis Hundeshagen (2), au phosphomolybdate d'ammonium. Il ressort cependant des travaux ultérieurs de v. Lorenz (3), Baxter (4), Falk et Sugiura (5), pour ne citer que les plus importants, que la composition de ce sel varie suivant les conditions, dans lesquelles il est précipité.

J'ai trouvé que ces variations dépendent moins de la concentration en acides et en sels que de la nature des ions négatifs en présence et que les résultats les plus constants sont enregistrés, lorsqu'on précipite en milieu formé presque exclusivement par un seul acide minéral.

Ces conditions sont-elles réalisables dans la pratique courante?

Tous les dosages de phosphore sans exception peuvent être rangés dans deux catégories : 1° dosages en l'absence des matières organiques; 2° dosage des phosphates minéraux en présence des composés organiques de phosphore.

La première catégorie englobe les dosages de la chimie minérale et ceux de la chimie organique et biologique après destruction de la matière organique. L'incinération se faisant le plus souvent par la voie humide, au moyen du mélange nitro-sulfurique, et l'acide nitrique s'évaporant pendant l'attaque, il en résulte une solution des phosphates dans l'acide sulfurique. Aux mêmes conditions se ramènent les dosages de la chimie minérale, si l'on évapore les solutions phosphatées avec de l'acide sulfurique.

(1) *J. f. prakt. Ch.*, t. **79**, 1860, p. 496.
(2) *Zeit. anal. Chem.*, t. **28**, 1889, p. 143.
(3) *Landwirtsch. Versuchsstationen*, t. **55**, 1901, p. 183.
(4) *Amer. Chem. J.*, t. **28**, 1902, p. 296.
(5) *J. of the Amer. Chem. Soc.*, t. **37**, 1915, p. 1507.

Suivant l'exemple de Neumann (1), on précipite l'acide phosphorique, en présence de H^2SO^4, par une solution de molybdate d'ammonium à 10 0/0 à chaud, en neutralisant l'effet empêchant de l'acide sulfurique par du nitrate d'ammonium en excès. Mais l'emploi de ce dernier sel est loin d'être obligatoire. De nombreux essais m'ont montré que le même rôle peut être rempli par le *sulfate d'ammonium*; de sorte que dans toutes les analyses de la première catégorie il est possible de précipiter l'acide phosphorique à chaud, *en milieu purement sulfurique*.

Le problème du dosage des phosphates minéraux en présence des composés organiques de phosphore est spécial à la chimie biologique. Il se ramène, en dernière analyse, au dosage des phosphates, à côté des éthers phosphoriques, en solution acide, les phosphatides s'éliminant par une extraction éthéro-alcoolique, les nucléoprotéides étant insolubles dans les acides.

On sépare les phosphates des éthers phosphoriques au moyen de la liqueur molybdique ordinaire qui ne précipite, en solution diluée, que les premiers.

Hart et Andrews (2) avaient pensé qu'on pouvait réaliser cette séparation, dans les extraits végétaux, à 65°. Iwanoff (3) et, après lui, Vorbrodt (4) chauffaient le mélange au bain-marie bouillant trois quart d'heure. Plus tard, Heubner (5) s'est arrêté à la température de 37°.

Il est facile de se convaincre qu'à ces températures certains éthers polyphosphoriques naturels commencent à se décomposer sous l'influence de la liqueur molybdique. C'est ainsi que 20 cc. d'une solution à 1 0/0 de l'inosito-hexaphosphate de soude cristallisé $C^6H^{12}O^{27}P^6Na^{12}+35H^2O$ (6) complètement exempt de phosphates minéraux, mélangés avec 10 cc. de nitrate d'ammonium à 20 0/0 et 10 cc. de liqueur molybdique, font apparaître le précipité jaune caractéristique à 37°, après 1 heure. Au bout de 14 heures on a pu doser $0^{mgr},116$ P à l'état inorganique.

Au bain-marie, le même mélange jaunit en 5 minutes. Après

(1) *Zeit. physiol. Ch.*, t. 58, 1907, p. 453.

(2) *Amer. Chem. J.*, t. 30, 1903, p. 470.

(3) *L. Iwanoff*. Sur l'évolution du phosphore dans les plantes. (En russe), 1905.

(4) *Anzeiger der Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Klasse*, 1910. p. 414.

(5) *Biochem. Zeitschr.*, t. 64, 1914, p. 401.

(6) S. Posternak. Sur deux sels cristallisés du principe phosphoorganique de réserve des plantes vertes. *Comptes rendus*, t. 168, 1919, p. 1216; t. 169, pp. 37, 79 et 337.

3/4 d'heure, on a trouvé $2^{mgr},4$ P à l'état minéral — près de 10 0/0 du phosphore total de la solution.

Par contre, à 15° le mélange reste incolore, même après 24 heures.

C'est donc *à froid* qu'il faut opérer la séparation des phosphates minéraux des éthers phosphoriques, ce qui exclue l'emploi de l'acide sulfurique et des sulfates.

Pour permettre la filtration du phosphomolybdate d'ammonium précipité à froid, la présence d'au moins 5 0/0 de nitrate d'ammonium est indispensable.

On dosera, par conséquent, les phosphates minéraux en présence des composés organiques de phosphore *à froid* et en milieu exclusivement azotique.

Nous allons déterminer maintenant le poids du phosphomolybdate de baryum correspondant aux quantités variées de P et examiner la composition de ce sel dans les deux cas que je viens de définir.

J'ai étudié la méthode entre $0^{mgr},05$ et 5 mgr. P.

Les solutions titrées d'acide phosphorique ont été préparées avec du phosphate disodique et du phosphate monopotassique recristallisés plusieurs fois et dont la pureté fut contrôlée par le dosage du résidu de calcination au rouge. Les mesures ont été effectuées avec le plus grand soin, après vérification des ballons et pipettes jaugés.

Dosage du phosphore a chaud en milieu sulfurique. Composition du phospho-sulfomolybdate de baryum.

Pour chaque essai on prenait 10 cc. de la solution phosphatée, 10 cc. de sulfate d'ammonium à 20 0/0 et 1 cc. d'acide sulfurique concentré.

Le mélange était chauffé dans un verre de Bohême de 100 cc. sans bec, sur une toile métallique couverte d'amiante, jusqu'à l'ébullition. On enlevait alors le verre et l'on y versait 5 cc. de molybdate d'ammonium à 10 0/0, lorsque la prise contenait moins de 2 mgr. P, et 10 cc. à partir de 2 mgr. P. On filtrait au bout de 15 minutes. Le phosphomolybdate d'ammonium était lavé 5 fois avec une solution de *nitrate* d'ammonium à 5 0/0, dissous dans un peu d'ammoniaque et reprécipité avec une solution de chlorure de baryum à 10 0/0. Le précipité barytique était filtré sur du papier pour analyse, lavé à l'eau, séché dans un creuset de platine incliné,

le filtre brûlé et le tout calciné au rouge, dans le même creuset, pendant environ 2 minutes. On pesait après refroidissement.

Le tableau I résume un certain nombre de ces déterminations.

TABLEAU I.

Dosage des petites quantités de phosphore en milieu sulfurique, à chaud.

P en mgr. pris pour le dosage (*a*).	Phosphomolybdate de Ba en gr.	Moyennes (*b*).	Quotient *a*/*b* P en 0/0 du phosphomolybdate de Ba.	P en mgr. trouvé.	
				b × 0,00739.	Minima et maxima.
mgr		gr			
0,05	0,0058; 0,0065; 0,0066; 0,0068; 0,0078	0,00670	0,746	0,049	0,043-0,058
0,10	0,0126; 0,0129; 0,0133; 0,0136; 0,0140; 0,0142	0,01343	0,746	0,099	0,093-0,105
0,20	0,0260; 0,0263; 0,0271; 0,0276	0,02675	0,748	0,198	0,192-0,201
0,25	0,0332; 0,0333; 0,0337; 0,0345	0,03368	0,742	0,249	0,245-0,255
0,30	0,0407; 0,0408; 0,0409; 0,0413	0,04093	0,733	0,302	0,301-0,305
0,40	0,0541; 0,0513; 0,0545; 0,0550	0,05448	0,734	0,401	0,400-0,406
0,60	0,0812; 0,0815; 0,0816; 0,0821	0,08160	0,735	0,603	0,600-0,606
0,80	0,1076; 0,1085; 0,1087; 6,1092	0,10850	0,737	0,801	0,795-0,807
1,00	0,1347; 0,1349; 0,1355; 0,1358	0,13523	0,739	0,999	0,995-1,003
1,50	0,2026; 0,2028; 0,2036; 0,2038	0,20320	0,738	1,501	1,497-1,505
2,00	0,2711; 0,2715; 0,2724; 0,2730	0,27200	0,735	2,009	2,003-2,017
3,00	0,4060; 0,4061; 0,4063; 0,4073	0,40613	0,738	3,002	3,000-3,009
4,00	0,5381; 0,5381; 0,5390; 0,5406	0,53895	0,742	3,981	3,975-3,993
5,00	0,6763; 0,6767; 0,6770; 0,6774	0,67685	0,739	5,000	4,996-5,004
19,20		2,59873	0,739		

En examinant ce tableau, on voit qu'il existe une proportionnalité stricte entre la quantité de P prise pour le dosage et le poids moyen du phosphomolybdate de baryum. La teneur en P de ce dernier varie dans des limites assez étroites au-dessous de 1 0/0 du P total.

Si l'on additionne les chiffres de la première et ceux de la troisième colonne, on a les résultats de près de 60 dosages concordants condensés en une ligne : $19^{mgr},2$ P fournissent $2^{g},59873$ de phosphomolybdate de baryum, d'où l'on calcule sa teneur moyenne en P — 0,739 0/0. La formule anhydre de Riegler en demanderait 0,801 0/0, différence sensible puisqu'elle atteint 8 0/0 du P total.

En se servant de la teneur moyenne en P comme facteur, on arrive à déterminer P avec une précision d'autant plus remarquable qu'il s'agit souvent des quantités d'un ordre de grandeur inaccessible jusqu'ici au dosage précis. L'écart entre les minima et maxima, à partir de $0^{mgr},3$ P, est si faible que c'est certainement la plus précise de toutes les méthodes de dosage d'acide phosphorique connues, y compris celle où l'on pèse à l'état de pyrophosphate de magnésie. Elle est aussi beaucoup plus rapide que cette dernière.

Le phosphomolybdate de baryum, obtenu dans le cas étudié, n'est pas complètement soluble dans l'acide chlorhydrique. Il laisse un résidu formé par du sulfate de baryum qui représente en moyenne 0,688 0/0 du phosphomolybdate calciné. Sa teneur totale en Ba est de 47,82 0/0.

Dosage du résidu insoluble.

Substance	1,3568 gr ;	$BaSO^4$ 0,0093	0,686 %
—	1,3686 ;	$BaSO^4$ 0,0097	0,709
—	2,1935 ;	$BaSO^4$ 0,0147	0,670

Dosage du Ba *total.*

Substance $2^{gr},1935$ a donné $0^{gr},0147$ $BaSO^4$ insoluble dans HCl et $1^{gr},7680$ $BaSO^4$ précipité de la solution chlorhydrique, en tout $BaSO^4$ $1^{gr},7827$ = 47,82 0/0 Ba.

Ces données vont nous permettre d'exprimer la composition du phosphomolybdate de baryum par une formule.

Nous avons vu que $19^{mgr},2$ ont donné $2^{g},59873$ de sel de baryte qui se compose de sulfate, de phosphate et de molybdate de baryum. 0,688 0/0 correspondent en chiffres absolus à $0^{gr},01788$ $BaSO^4$; $19^{mgr},2$ P contribuent à former $0^{gr},18611$ $Ba^3(PO^4)^2$. Après

défalcation de ces nombres, il reste $2^{gr},3947$ $BaMoO^4$, d'où on tire le rapport $P : MoO^3 = 1 : 13$.

La formule du précipité est, par conséquent :

$$4[PO^4.(MoO^4)^{12}]^2Ba^{27} + SO^4(MoO^4)^8Ba^9$$

qui demande 0,739 0/0 P, 47,88 0/0 Ba total et 0,695 0/0 $BaSO^4$, en concordance avec les nombres trouvés.

Cette formule montre qu'en milieu sulfurique et en présence d'une certaine concentration de sulfate d'ammonium, le phosphomolybdate précipite sous une forme complexe, composée de 8 mol. de phosphomolybdate normal et de 1 mol. de *sulfomolybdate*. L'existence de ce dernier fut déjà entrevue par les auteurs comme Falk et Suguira (1), Clarens (2), mais c'est pour la première fois qu'on voit apparaître sa composition véritable.

Des essais spéciaux qu'il serait trop long de décrire ici en détail, ont montré qu'on peut varier, dans des limites raisonnables, la teneur du liquide en acide sulfurique, sa concentration en sulfate, son volume total sans modifier sensiblement la composition du phospho-sulfomolybdate.

Au lieu de 1 cc. H^2SO^4, on en a pris 1/2 cc., 2 cc. et 3 cc., en augmentant, par cc. d'acide, la teneur en sulfate d'ammonium de 2 gr. et le volume d'eau de 20 cc. Les résultats des dosages étaient à peine plus faibles dans les deux derniers cas. On n'a observé aucune différence dans les dosages lorsqu'on a doublé la teneur du liquide en sulfate et molybdate d'ammonium. La diminution de la concentration en sulfate est inadmissible, car elle empêcherait la précipitation quantitative du phosphore.

Dosage du phosphore a froid en milieu azotique
Composition du phosphomolybdate de baryum.

On prenait pour chaque dosage 20 cc. de la solution phosphatée, 10 cc. de nitrate d'ammonium à 20 0/0 et 10 cc. de liqueur molybdique ordinaire.

On abandonnait le mélange en un endroit frais (12° à 15°) pendant deux heures, temps largement suffisant pour la précipitation complète, si l'on a soin d'agiter le liquide, en frottant avec la baguette les parois du verre, deux fois avec un intervalle d'une demi-heure. On filtrait et traitait le phosphomolybdate de baryum exactement comme dans le cas précédent.

(1) *Loc. cit.*
(2) *Ce Bulletin* (4), t. 28, 1918, p. 146.

Le tableau II résume les dosages faits dans ces conditions :

TABLEAU II.

Dosage des petites quantités de phosphore en milieu azotique, à froid.

P en mgr. pris pour le dosage (*a*).	Phosphomolybdate de Ba en gr.	Moyennes (*b*).	Quotient *a*/*b* P en 0/0 du phosphomolybdate de Ba.	P en mgr. trouvé.	
				b × 0,00786.	Minima et maxima.
mgr 0,05	0,0061; 0,0062; 0,0064; 0,0066; 0,0070	gr 0,00646	0,774	0,051	0,048-0,055
0,10	0,0124; 0,0126; 0,0128; 0,0129	0,01268	0,789	0,996	0,097-0,101
0,20	0,0249; 0,0250; 0,0254; 0,0260	0,02533	0,789	0,199	0,196-0,204
0,25	0,0318; 0,0318	0,03180	0,786	0,250	0,250
0,30	0,0373; 0,0383; 0,0386; 0,0386	0,03820	0,785	0,300	0,293-0,303
0,40	0,0498; 0,0509; 0,0511; 0,0514	0,05080	0,788	0,399	0,391-0,404
0,60	0,0755; 0,0758; 0,0763; 0,0776	0,07630	0,786	0,600	0,593-0,610
0,80	0,1011; 0,1012; 0,1019; 0,1020	0,10155	0,787	0,798	0,795-0,802
1,00	0,1264; 0,1266; 0,1278; 0,1280	0,12720	0,786	1,000	0,994-1,006
2,00	0,2527; 0,2535; 0,2550; 0,2552	0,25410	0,787	1,997	1,986-2,006
3,00	0,3816; 0,3826; 0,3826; 0,3036	0,38260	0,784	3,007	2,999-3,015
4,00	0,5086; 0,5096; 0,5102; 0,5106	0,50960	0,785	4,005	3,998-4,013
5,00	0,6353; 0,6362; 0,6368; 0,6369	0,63630	0,786	5,001	4,991-5,006
17,70		2,25292	0,786		

Nous observons ici encore la régularité remarquable des résultats obtenus, la parfaite proportionnalité entre P pris pour le dosage et le poids du phosphomolybdate de baryum dont la teneur moyenne en P est de 0,786 0/0 (0,739 0/0 dans le cas précédent!).

Ce phosphomolybdate est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique et a une toute autre composition.

En additionnant les chiffres de la première et ceux de la troisième colonne du tableau II, on voit que $17^{mgr},7$ P ont fourni en moyenne $2^{gr},25292$ du phosphomolybdate composé cette fois-ci uniquement de phosphate et de molybdate de baryum. $17^{mgr},7$ P correspondant à 0,17192 $Ba^3(PO^4)^2$, il ne reste que $2^{gr},0810$ $BaMoO^4$. On calcule de ces nombres le rapport P : $MoO^3 = 1:12,25$. Il trouve son expression dans la formule :

$$8[PO^4.(MoO^4)^{12}]^2Ba^{27} + (MoO^4)^1Ba^4$$

qui demande exactement 0,786 0/0 P.

Il s'agit là aussi d'un phosphomolybdate complexe, où 16 mol. de phosphomolybdate normal cristallisent avec 1 mol. de tétramolybdate. Il me parait probable, par analogie avec le sulfomolybdate, que ce tétramolybdate résulte de la précipitation par le chlorure de baryum d'un *nitromolybdate* en solution ammoniacale. Le nitrate de baryum, soluble dans l'eau, n'entre pas dans la constitution du précipité (1).

Les choses se passent comme si l'acide molybdique se trouvait, en milieu acide, à l'état *tétramolybdique* et se combinait, sous cette forme, non seulement avec les oxhydryles de l'acide phosphorique, mais aussi avec les oxhydryles de tous les autres acides minéraux en présence.

L'acide phosphorique trivalent se combine avec trois groupements tétramolybdiques (12 MoO^3), l'acide sulfurique bivalent en fixe deux (8 MoO^3) et l'acide azotique monovalent — un seul (4 MoO^3).

Le sel ammoniacal de l'acide phosphomolybdique normal, insoluble dans l'eau et dans les acides, précipite toujours; le sulfo- et le nitromolybdate d'ammonium, très solubles dans l'eau et dans les acides, ne cristallisent régulièrement avec le précédent que si la concentration des sels en présence dépasse 5 0/0.

Lorsque le milieu est formé par plusieurs acides minéraux, le phosphomolybdate précipité représenterait nécessairement un mélange des phosphomolybdates complexes ne se prêtant qu'imparfaitement à un dosage précis de l'acide phosphorique.

Il me reste à montrer que la précipitation à froid en milieu

(1) J'ai pu montrer depuis que le phosphomolybdate d'ammonium correspondant possède bien la composition : $16PO^4(MoO^3)^{12}(NH^4)^3 + NO^3(MoO^3)^4NH^4$ (*C. R.*, 1920, t. **170**, p. 930).

azotique s'applique réellement à la séparation quantitative des phosphates minéraux en présence des éthers phosphoriques. Je me suis servi, encore dans ces expériences, de l'inosito-hexaphosphate de soude cristalisé.

A 10 cc. d'une solution à 2 0/0 de ce sel, neutralisée par HNO^3 et contenant $23^{mgr},12$ P en combinaison organique, on ajoutait des quantités croissantes de phosphate monopotassique dissous dans 10 cc. d'eau, 10 cc. de nitrate d'ammonium à 20 0/0 et 10 cc. de liqueur molybdique, et on laissait, à 15°, pendant deux heures. On filtrait alors le phosphomolybdate d'ammonium et on le transformait en sel de baryte. Voici les résultats de quelques-unes de ces expériences :

P en mgr. en combinaison organique.	P minéral en mgr.	Phosphomolybdate de Ba en gr.	P trouvé en mgr. facteur 0,00786.
23,12	0,25	0,0316; 0,0322	0,251
»	0,50	0,0630; 0,0646	0,501
»	0,75	0,0946; 0,0955	0,747
»	1,00	0,1264; 0,1274	0,997
»	1,25	0,1590; 0,1600	1,254
»	2,50	0,3172; 0,3175	2,494

La présence du phosphore en combinaison organique en quantité 100 à 10 fois supérieure n'empêche pas, comme on voit, le dosage du phosphore minéral à l'état de phosphomolybdate de baryum.

Conclusions.

Il est possible de doser avec une grande précision des faibles quantités de phosphore, à partir de $0^{mgr},05$, à l'état de phosphomolybdate de baryum, si l'on précipite le sel d'ammonium correspondant en milieu exclusivement *sulfurique* ou *azotique*.

Dans le premier cas qui s'applique à la totalité des dosages en l'absence des matières organiques, on précipite à chaud, en présence de 1 cc. d'acide sulfurique et d'au moins 5 0/0 de sulfate d'ammonium, par une solution de molybdate d'ammonium à 10 0/0. Le précipité barytique correspond à la formule :

$$4[PO^4(MoO^4)^{12}]^2Ba^{27} + SO^4(MoO^4)^8Ba^9$$

et le facteur par lequel il faut multiplier son poids pour obtenir le P cherché est de **0,00739**.

Dans le deuxième cas, spécial au dosage des phosphates minéraux en présence des composés organiques du phosphore, on précipite, vers 15°, dans un milieu contenant au moins 5 0/0 de nitrate d'ammonium, par la liqueur molybdique ordinaire. La composition du précipité barytique s'exprime par la formule :

$$8[PO^4(MoO^4)^{12}]^2Ba^{27} + (MoO^4)^4Ba^4$$

et le facteur est de 0,00786.

Pour obtenir des résultats constants et précis, il est nécessaire d'éviter un certain nombre d'erreurs et suivre une technique qui sera décrite dans le mémoire suivant.

(Laboratoire privé de l'auteur).

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Formol-titration des ac. aminés en solution aqueuse ou dans l'urine; W. MESTREZAT (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. **1**, p. 107; 10.1919). — Le dosage des ac. aminés par CH^2O exige des cond. de conc. des liqu. réagissantes, des cond. de virage et de milieu que ne réalise pas la technique de dosage de NH^3 urinaire de Ronchèse. Ce dosage n'est effectué avec une précision suffisante que par la technique de Sorensen-Henriques. R. FABRE.

Sur l'incompatibilité du sulfate de strychnine avec le cacodylate de soude et le glycérophosphate de soude. Cause et remède; P. FLEURY et **HOURVITZ** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **20**, p. 369-374; 12.1919).

Sur un appareil permettant de réaliser dans un temps très court des mélanges liquides homogènes; P. JOLIBOIS (*C. R.*, t. **169**, p. 1095; 12.1919). — Appareil permettant le mél. homogène de 2 liquides miscibles en 1/100 de seconde, et se prêtant à l'étude des v. de réact. rapides entre liquides. R. FABRE.

Un nouvel aréomètre à eau de précision; P. SEYOT (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 11-13; 1.1920).

Un nouvel uréomètre manométrique; **P. BOBAY** (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **21**, p. 62-65; 1.1920).

Analyse de la vessie natatoire du grondin ou rouget commun; **L. et D. LEROUX** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 47-48; 2.1920).

Le contrôle des ébullioscopes par les Laboratoires d'essais de l'État; **M. DUJARDIN** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 71-76; 3.1920). — Certains constructeurs, dans le but d'attirer l'attention de l'acheteur, font contrôler par l'État des ébullioscopes basés sur le principe de l'ébullioscope Malligand; dans le Laboratoire de l'Etat le contrôle de ces instruments est effectué avec un mélange d'eau et d'alcool et par conséquent la vérification ne s'applique que dans le cas de ces mélanges. Or, l'ébullioscope est exclusivement destiné à doser l'alcool dans les vins : il en résulte que le contrôle officiel ne saurait constituer une garantie, au point de vue de la précision, dans la détermination de la richesse alcoolique des vins ou des liquides analogues.

H. COUSIN.

Préparation de quelques hydrocarbures acycliques ou cycliques saturés renfermés dans les essences de pétrole; **C. CHAVANNE** et **J. SIMON** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 76-78; 3.1920).

Dosage du glucose en présence du lactose; **E. HILDT** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 78-80; 3.1920). — Certaines urines pathologiques peuvent contenir du lactose en même temps que du saccharose; pour doser ces deux sucres l'auteur propose l'emploi de la méthode cuprométrique après inversion complète du lactose ce qui augmente notablement le pouvoir réducteur du liquide. Un 1er dosage effectué avec l'urine déféquée donne la teneur en sucres réducteurs totaux (glucose, lactose); un 2e dosage fait sur une liqueur dans laquelle le lactose a été interverti au moyen des acides sulfoconjugués (voir *Bull.*, (4), t. **27**, p. 78) donne la teneur en glucose plus sucres réducteurs provenant de l'hydrolyse du lactose. On a de cette façon les éléments nécessaires pour évaluer le poids de glucose et le poids de lactose. H. COUSIN.

Examen d'huiles de chrysalides; **L. DESVERGNES** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 80-82; 3.1920). — L'auteur

ayant eu l'occasion d'examiner des huiles de chrysalides, communique les résultats de l'analyse de ces produits sur lesquels on n'a que très peu de données. Les deux huiles examinées étaient complètement différentes au point de vue physique ; l'une était limpide et claire, l'autre avait la consistance de la vaseline et de couleur très foncée. On trouvera dans l'original un tableau donnant les caractéristiques de ces huiles : il en résulte que l'une d'elles se rapproche des huiles végétales, l'autre se rapportant plutôt à une huile animale. Ces différences tiennent vraisemblablement aux procédés d'extraction. H. COUSIN.

Caractères et composition du primevérose ; A. GORIS et **Ch. VISCHNIAC** (*Bull. Sc. Pharm.*, t. **27**, p. 13-17 ; 1.1920). — Voir *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. **27**, p. 258.

Contribution à l'étude du gaïacol-sulfonate de potassium (thiocol) ; Ch. A. GRAUX (*Bull. Sc. Pharm.*, t. **27**, p. 17-22; 1.1920). — Voir *Bull. Sc. Pharm.*, t. **26**, p. 7, 197, 457. — On peut appliquer à la recherche microchimique du thiocol une réaction proposée par Denigès pour la recherche des sulfates (formation de sulfate mercureux en présence d'une solution de nitrate acide de mercure) ; le thiocol, traité à chaud par l'acide nitrique, donne du sulfate mercureux avec le réactif de Denigès. Le gaïacol-sulfonate de potassium réagit sur les oxydases directes et indirectes et donne avec ces dernières une coloration variant du rose orange au rouge violacé. H. COUSIN.

Les levures chimiques : composition, action, analyse ; A. KLING, A. LASSIEUR et **L. VERNERD** (*Ann. fals. et fr.*, t. **13**, p. 9-17 ; 1920). — Article d'ensemble dans lequel se trouve exposées les formules d'un certain nombre de préparations, surtout d'origine allemande, et les méthodes d'analyse permettant de se rendre compte de la composition de ces levures chimiques. H. COUSIN.

Toxicité des coques de cacao ; FONZES-DIACON (*Ann. fals. et fr.*, t. **13**, p. 34-35; 1920). — L'auteur rapporte plusieurs cas d'empoisonnement, quelques-uns mortels, observés chez des chevaux à la suite de l'ingestion de coques de cacao, utilisées comme aliment de remplacement. Les phénomènes observés sont dus à la théobromine et à la caféine, alcaloïdes normaux des coques de cacao. H. COUSIN.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 MAI 1920.

Présidence de M. ANDRÉ, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. le Dr LEMELAND, 10, rue Vignon, à Paris.

M. Paul KESTNER, président de la Société de Chimie industrielle, 38, rue Ribeira, à Paris.

Est nommé membre non résidant :

M. FRIC, ingénieur aux Établissements Bergougnan, à Clermont-Ferrand.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. STAHRFOSS, chimiste à la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, 10, rue du Fecheray à Suresnes (Seine), présenté par MM. CARRIÈRE et MARQUIS.

M. le Dr Stanislas HEMPEL, chimiste à la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, 10, rue du Fecheray à Suresnes (Seine), présenté par MM. CARRIÈRE et MARQUIS.

Mlle Renée BONET, 24, rue Matignon, Paris, 8e.

M. Pierre GÉRALD, 50, rue Vavin, Paris, 6e.

M. Patrick H. GALLAGHER, 51, rue d'Assas, Paris, 6e.

Présentés par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. le professeur CASARES Y GIL, Facultad de Farmacia, calle de la Farmacia à Madrid (Espagne), présenté par MM. FOURNEAU et RANEDO.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Phosphore, arsenic, antimoine, de A. Boutaric et A. Raynaud.

M. le Président informe la Société que notre collègue, M. le professeur V. Grignard, a été nommé membre d'honneur de la Société chimique de Londres.

M. le Président a reçu du Secrétaire général de la Société de Chimie industrielle une lettre l'informant que M. Paul Kestner, président de la Société de Chimie industrielle, membre aussi de notre Société, vient de recevoir la médaille de la *Society of Chemical Industry* en reconnaissance des services distingués qu'il a rendus aux industries chimiques. C'est la première fois qu'un français est l'objet de cette distinction flatteuse.

M. le Président annonce que M. Georges Claude, administrateur de la Société « l'Air liquide » fera le 18 juin à 20 h. 1/2, devant la Société chimique de France, une conférence sur *Les très hautes pressions et la synthèse de l'ammoniac*, avec expériences et projections.

Acide cyanhydrique et glucose : réaction de Kiliani.

MM. J. Bougault et J. Perrier ont étudié l'action des cyanures alcalins sur le glucose.

L'étude cinétique de la réaction montre qu'elle est nettement bimoléculaire, suivant l'équation :

$$R\text{-}CHOH\text{-}CHO + CNK + 2H^2O = R\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO^2K + NH^3$$

Ils en tirent des conclusions intéressant la Toxicologie et la Chimie analytique. En particulier, ils moutreut qu'elle peut servir de base à un nouveau procédé volumétrique de dosage du glucose.

La variation du pouvoir rotatoire, qui résulte du passage du glucose au gluco-heptonate alcalin, peut aussi être utilisée pour le dosage.

D'autres hexoses et pentoses se comportent comme le glucose.

Sur les formes stéréoisomériques des dibromure et diiodure de benzoylphénylacétylène.

M. Ch. Dufraisse donne les premiers résultats d'une étude qu'il a entreprise sur l'isomérie éthylénique dans le groupe des cétones, et il décrit les modes d'obtention et les propriétés des isomères

α-β-dihalogénés de la benzalacétophénone. Ces composés peuvent être obtenus par fixation de deux atomes d'halogène sur le benzoylphénylacétylène.

Les deux isomères prévus par les théories stéréochimiques ont été isolés dans le cas du brome, comme dans celui de l'iode : ils correspondent respectivement aux formules de constitution suivantes :

$$C^6H^5\text{-}CBr{=}CBr\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \quad \text{et} \quad C^6H^5\text{-}CI{=}CI\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Ils offrent la particularité d'être différemment colorés, l'isomère le moins soluble étant incolore, tandis que le plus soluble est coloré en jaune pâle, dans le cas du composé bromé, et en jaune citron dans le cas du composé iodé.

L'isomère iodé coloré peut être obtenu sous deux formes nettement distinctes l'une de l'autre par leur aspect cristallin, leur point de fusion, leurs solubilités et leur sensibilité à l'action de la lumière. Rien d'analogue n'a été observé dans le cas des isomères bromés.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 61. — Sur l'analyse immédiate par distillation fractionnée, méthode des maxima et des minima, par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Paul ROBIN.

(31.5.1920).

A) Quand on veut séparer les uns des autres, par distillation fractionnée, les constituants d'un mélange de composition inconnue, la seule détermination que l'on utilise d'ordinaire est celle des points d'ébullition des diverses fractions : dans certains intervalles de température, les portions recueillies sont notablement plus importantes que dans les autres intervalles, et cette simple constatation suffit le plus souvent pour déceler la présence des divers composés définis que l'on se propose d'isoler et pour permettre de poursuivre leur purification.

Quand les constituants d'un mélange ont des points d'ébullition trop voisins les uns des autres, les indications fournies par le

thermomètre au cours de la distillation sont insuffisantes pour effectuer une séparation. Nous recommandons, dans ce cas, de recourir à une méthode que nous avons eu l'occasion d'utiliser et de mettre au point au cours de recherches sur l'acroléine, et que nous désignons sous le nom de « méthode des maxima et des minima ». En voici le principe général.

Le liquide à analyser est soumis à une rectification lente (1), et l'on recueille les portions qui passent à la distillation dans des intervalles constants de température. On détermine alors, pour chaque portion, la valeur de certaines grandeurs physiques, telles que : indice de réfraction, densité, viscosité, tension superficielle, solubilité, propriétés magnétiques, pouvoir rotatoire, etc., ou chimiques, telles que: indice d'acétyle, pouvoir réducteur, indice de saponification, acidité, etc... En observant les valeurs successives de chacune de ces grandeurs, on peut remarquer que certaines d'entre elles passent par des maxima ou des minima. Toute portion pour laquelle a été noté un maximum ou un minimum, renferme des proportions plus grandes que la précédente ou la suivante d'un composé caractérisé, suivant le cas, par une valeur élevée ou par une valeur faible de la grandeur physique ou chimique envisagée. On poursuit la rectification de chaque portion d'après les mêmes principes, mais en diminuant l'intervalle de température au bout duquel on sépare une fraction de la suivante. On continue la série d'opérations précédentes, *mais en réunissant chaque fois, au préalable, les portions qui présentent sensiblement les mêmes valeurs pour leurs diverses constantes: point d'ébullition, etc...* On réussit ainsi, après un nombre suffisant de rectifications, à concentrer progressivement, avec la même précision que si l'on connaissait exactement leur point d'ébullition, chacun des composés inconnus dont la présence a été primitivement décelée par un maximum ou un minimum.

B) Nous donnons ci-dessous un tableau montrant comment la seule détermination des trois grandeurs physiques : température de distillation, indice de réfraction et densité, nous a permis do mettre en évidence, dans les fractions successives recueillies au cours d'une distillation, un certain nombre de composés définis.

Le liquide soumis à la rectification était une huile extraite au moyen du benzène des eaux résiduelles de la préparation de

(1) On peut employer pour cette opération, soit l'appareil de Le Bel Henninger, soit la colonne de Vigreux, soit enfin la colonne Robert.

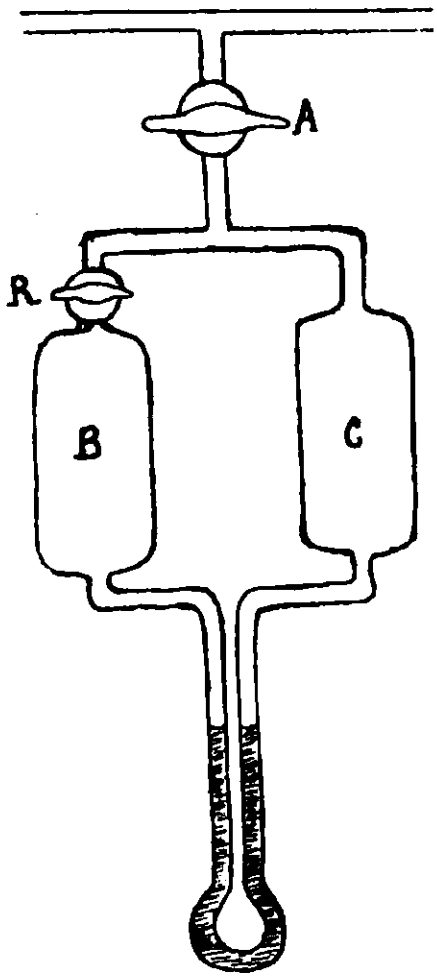
l'acroléine, et privée d'acides par agitation avec le bicarbonate de soude. On avait éliminé ensuite les résines et l'acroléine par trois distillations successives sous pression réduite.

Pression 13-14 mm.	Points d'ébullition.	I. R. à 20° (raie D).	Densité à 20°.
Produit de tête.	59	1,4565	1,0489
	59-65	1,4616	1,1027
Produit à densité élevée.	65-70	1,4650	1,1328
	70-75	1,4686	**1,1465**
	75-80	1,4793	1,1448
Produit à densité faible.	80-85	1,4960	1,1278
	85-90	1,5112	1,1104
	90-95	1,5220	**1,0972**
Pression 3-4 mm. Produit à indice élevé.	60-65	1,5220	**1,0996**
	65-70	1,5282	1,1009
	70-75	1,5318	1,1028
	75-80	**1,5332**	1,1030
	80-85	1,5310	1,1030
	85-90	1,5290	1,1067
Produit à indice faible.	90-95	1,5250	1,1124
	95-100	1,5172	1,1192
	100-110	1,5126	1,1332
	110-115	**1,5110**	1,1427
	115-120	1,5147	1,1468
	120-125	1,5209	1,1519
	125-130	1,5335	1,1627
Produit à indice élevé.	130-135	1,5335	1,1656
	135-140	1,5428	1,1784
	140-145	**1,5455**	1,1871
	145-150	1,5392	»

On voit que l'huile étudiée contenait au moins cinq corps caractérisés : le premier par une densité élevée, le second par une densité faible, le troisième par un indice de réfraction élevé, le quatrième par un indice faible et enfin le cinquième par un indice élevé.

La sûreté de notre méthode s'est affirmée dans la pratique. Nous nous bornerons à indiquer qu'elle nous a permis de reconnaître avec certitude la présence de quatre composés définis dans une portion passant en 10 degrés seulement (75° à 85° sous 3-4 mm.) et, en outre, d'obtenir, directement, par simple rectification, deux d'entre eux à l'état cristallisé. Si nous ajoutons que l'un des deux corps cristallisés n'était autre que le phénol C^6H^5OH (point de fus. 43°) dont nous ne nous soupçonnions pas la présence, on jugera de la précision qui peut être réalisée par la mise en œuvre de notre technique.

C) Quand les rectifications doivent être poursuivies sous pression réduite, il est indispensable de maintenir cette pression rigoureusement constante pendant toute la série des distillations.



La sensibilité du manomètre à mercure est insuffisante, surtout pour les très basses pressions, dont les moindres variations influencent considérablement, comme on le sait, la température d'ébullition des corps.

Il est recommandable d'utiliser un appareil analogue à celui dont nous donnons la description ci-dessous et qui est un manomètre différentiel à huile de vaseline.

Un tube muni d'un robinet (A) se prolonge par une bifurcation de 2 tubes (B et C), longs de 40 centimètres et soudés ensemble à leur autre extrémité. Ces deux tubes sont munis d'une partie renflée, mais l'un d'eux seulement possède un robinet (R). On introduit une petite quantité d'huile de vaseline qui vient occuper la partie étroite des deux branches. L'appareil étant soudé sur une canalisation de vide, tant que les deux robinets resteront ouverts, le niveau de l'huile restera le même dans les deux branches. Mais dès que l'on fermera le robinet R seul, le niveau ne pourra se maintenir constant que si la pression ne varie pas dans la canalisation, la sensibilité sera environ 15 fois plus grande que celle du manomètre à mercure, puisque la densité de l'huile de vaseline est 0,87 environ et celle du mercure 13,6 environ.

Pour avoir une pression constante, on règlera l'aspiration de façon à maintenir l'huile au même niveau dans les deux branches de l'appareil. Quand on voudra faire une rectification sous le même vide que la précédente, il suffira, à la fin de celle-ci, de fermer le robinet A tout en laissant fermé le robinet R ; à l'opération suivante, on fera le vide en se rapportant aux indications du manomètre à mercure ; dès que l'on aura atteint approximativement le vide désiré, on ouvrira le robinet A et l'on modifiera l'aspiration de manière à rétablir dans les deux branches l'équilibre des niveaux un instant troublé.

Le rodage des robinets de cet appareil devra être exécuté avec grand soin ; il est préférable d'adopter des robinets à voies obliques qui assurent une meilleure étanchéité. L'huile de vaseline et la graisse qui enduit les robinets, auront été préalablement privées d'humidité. Enfin le bon fonctionnement de l'appareil exige que la température ambiante reste constante, on devra donc éviter de le soumettre à des variations notables de température.

Dans un mélange très complexe, les rectifications successives peuvent faire apparaître de nouveaux maxima ou minima, révélant ainsi la présence de nouveaux composés dont la purification est poursuivie comme précédemment.

Le terme de la rectification est atteint quand, le liquide étant réparti par distillation lente en plusieurs fractions, le point d'ébullition et les diverses propriétés sont sensiblement identiques pour chacune de ces fractions.

N° 62. — Méthode supprimant la correction de température dans la détermination des points de fusion ; par M. Maurice FRANÇOIS.

(12.5.1920)

La détermination des points de fusion ne fournit pas jusqu'ici la donnée de haute précision que l'on est en droit d'attendre et c'est regrettable, car la température de fusion est une constante des plus utiles, tant pour la caractérisation des corps que pour la constatation de leur pureté. Le cas spécial des corps qui ne fondent qu'après avoir passé par un état pâteux et celui des corps qui se décomposent avant de fondre mis à part, il existe une incertitude de plusieurs degrés sur le point de fusion réel des corps fondant nettement et faciles à obtenir à l'état pur. Cette incertitude semble relever de trois causes principales: *a*) la façon dont chaque opérateur apprécie le moment où le corps est fondu ; *b*) les variations brutales du bain liquide dans lequel est plongé le thermomètre et le tube capillaire contenant le corps à fondre ; *c*) la manière d'appliquer la correction de température pour la partie du thermomètre restant en dehors du bain liquide.

Sur le premier point, que je n'ai pas l'intention de traiter ici, certains chimistes considèrent que le corps a été fondu lorsqu'il commence à glisser sur la surface interne du tube capillaire; d'autres, quand il est devenu entièrement transparent; d'autres encore quand il se réunit en forme liquide à la partie inférieure du tube. Il me semble qu'une entente entre chimistes serait désirable de façon que tous admettent le même critérium de la fusion et, à mon avis, ce critérium devrait être l'apparition d'un ménisque concave, parce que c'est un phénomène net et facile à saisir.

Sur le second point, quand on détermine le point de fusion en plongeant dans un verre cylindrique rempli d'huile ou d'acide sulfurique un tube capillaire juxtaposé au réservoir du thermomètre, les différentes parties du liquide se trouvent, du fait de l'échauffement, à des températures très différentes et l'on voit la colonne thermométrique monter d'une façon tout à fait irrégulièro, sautant de plusieurs degrés en quelques secondes pour s'arrêter ensuite. L'agitation ne fait pas disparaître complètement ce défaut. Comment espérer un résultat précis d'un système aussi défectueux ?

Enfin, peut-on regarder comme ayant beaucoup de valeur la correction de température que l'on fait subir au résultat d'expé-

rience. Cette correction a pour base les indications d'un second thermomètre fixé sur la colonne extérieure du premier ; mais le second thermomètre ne donne en aucune façon la température moyenne de la tige du premier ; il donne approximativement la température moyenne de l'air extérieur, ce qui n'est pas du tout la même chose (1).

J'ai cherché à éviter une partie des inconvénients que je viens de signaler en employant pour la détermination des points de fusion un appareil dans lequel le thermomètre est plongé tout entier dans le bain liquide et dans lequel le liquide, en voie d'échauffement, est animé d'un mouvement continu et régulier. Ce système donne deux résultats importants. Grâce au mouvement du liquide, le réservoir du thermomètre est successivement en contact avec des couches liquides de plus en plus chaudes et l'ascension de la colonne de mercure se fait avec une régularité parfaite. Grâce à l'immersion de la tige entière du thermomètre dans le liquide chaud, il n'y a pas de correction de température à faire et on obtient directement, par première observation, la température de fusion vraie.

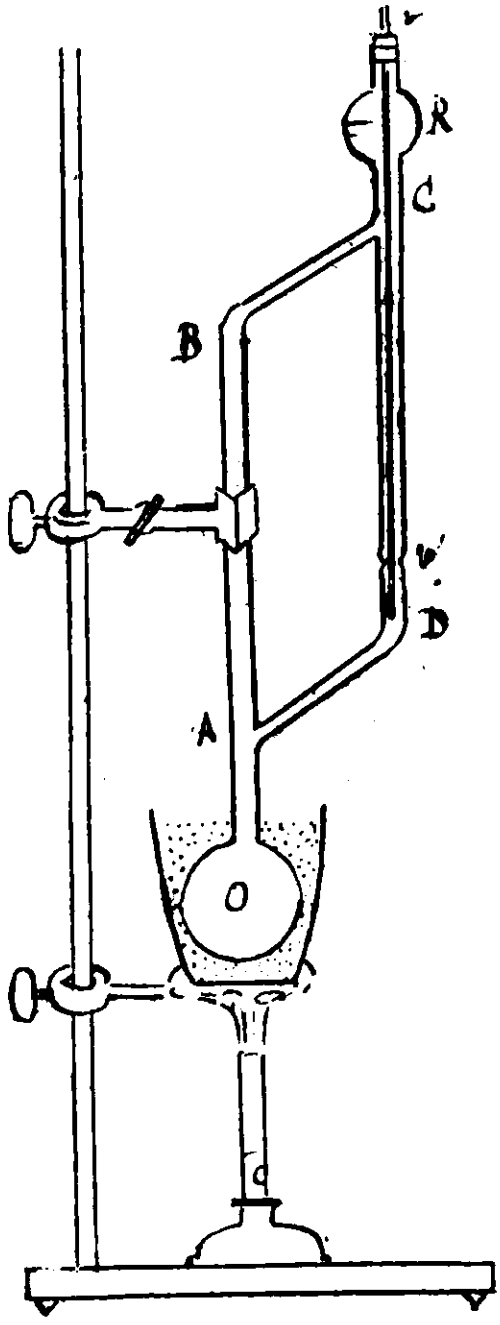
Le nouveau système entraîne simplement une légère modification dans la forme à donner aux tubes capillaires.

L'appareil est constitué par un ballon à long col OAB, réuni par deux tubes inclinés à un tube vertical CD qui porte à sa partie supérieure une petite ampoule sphérique R. C'est dans la branche CD qu'on loge le thermomètre.

L'appareil étant rempli de liquide jusqu'en C, c'est-à-dire un peu au-dessus de la réunion du tube incliné supérieur et du tube vertical, si l'on vient à chauffer le ballon O, les portions de liquide échauffées et devenues plus légères montent verticalement de O en B, puis de B en C ; en un mot, il s'établit un courant de O à C ; mais, en même temps, le liquide froid qui occupe la branche CD, devenu plus dense que le liquide du ballon O, descend dans ce ballon et il s'établit un courant descendant dans la branche CD. Ces deux mouvements se continuant parce que les différences qui leur donnent naissance se maintiennent aussi

(1) On trouve dans *Les Méthodes de la Chimie Organique*, par Weyl, édition française, p. 258, un article complet sur la détermination des points de fusion et les appareils en usage, y compris le bloc Maquenne, qui réalise jusqu'à un certain point, mais par un procédé différent, le but que je me suis proposé.

longtemps que l'on chauffe, il s'établit en définitive un courant circulaire du liquide suivant ABCDA, courant persistant et continu qui s'accélère à mesure que la température est plus élevée, en raison de la mobilité croissante du liquide. On observe très bien



ce courant si on introduit dans le liquide quelques parcelles solides ayant sensiblement même densité. En définitive, la branche CD où se trouve le thermomètre est parcourue par un courant continu descendant dont, théoriquement, la température est plus élevée en C qu'en D. (1)

(1) L'appareil a été construit par la maison NEVEU, 24, rue Racine.

Les dimensions de l'appareil ne doivent pas être quelconques. Il est nécessaire que le ballon ait une surface de chauffe suffisante pour que l'huile qui circule de C en D atteigne une température élevée et il faut que les pertes de chaleur par rayonnement soient réduites au minimum.

Les dimensions suivantes ont été adoptées :

Diamètre du ballon O : 58 mm.

Diamètre extérieur des branches BA et CD : 15 mm.

Diamètre extérieur des branches BC et AD : 9 mm.

Longueur des tubes BA et CD, d'axe en axe : 240 mm.

Longueur des branches BC et AD d'axe en axe : 120 mm.

Diamètre de l'ampoule R : 48 mm.

L'appareil est maintenu stable et vertical dans la pince d'un support universel. Le ballon repose dans un grand creuset de nickel de 80 mm. de diamètre et est recouvert, après mise en place, de limaille de laiton. C'est un moyen avantageux d'augmenter la température atteinte par l'huile et de rendre, en même temps, plus régulière l'élévation de température.

Sous le creuset on dispose un fort bec Bunsen ou un bec Meker.

Le thermomètre que j'emploie est un thermomètre fin à petit réservoir dans lequel une division de 1° occupe six dixièmes de millimètre ; mais il est évident que l'on peut employer un thermomètre quelconque à la condition de modifier la longueur de la branche CD de façon telle que la portion de la tige sur laquelle on aura à faire des lectures ne soit pas logée dans l'ampoule R qui se trouve en dehors du courant du liquide et où les lectures sont presque impossibles.

Enfin, et pour terminer la description de l'appareil, le thermomètre traverse un petit bouchon portant latéralement une entaille pour permettre les échanges gazeux. Ce petit bouchon permet de plonger le thermomètre de la quantité voulue et de tourner la graduation vers l'opérateur. Un petit étranglement du tube CD empêche le thermomètre de prendre une position inclinée.

La construction des tubes capillaires doit être évidemment modifiée. On peut envisager deux systèmes. L'un consisterait à fermer le tube à son extrémité supérieure et à en faire un petit tube scellé. Mais, ce système prête le flanc à la critique en raison de la pression qui se produit à l'intérieur du tube et qui, théoriquement, pourrait modifier le point de fusion. Je ne le conseillerai pas, bien que je n'aie jamais pu observer de différence entre la

température de fusion déterminée dans un tel tube et celle que donne la seconde forme (1). L'autre consiste à courber le tube capillaire une fois rempli. (On doit employer dans ce cas, pour faire facilement la courbure, des tubes capillaires en verre peu fusible, en verre de Bohême par exemple, et chauffer sur une très petite flamme.) On obtient un tube de la forme figurée ci-contre que l'on fixe sur le réservoir du thermomètre au moyen de deux liens de fil à coudre. A mesure que la température s'élève, l'air contenu dans le tube se dilate et sort par la branche ouverte B; le tube reste donc, aussi longtemps que la température s'élève, rempli d'air à la température du bain d'huile et à une pression qui est la pression atmosphérique augmentée de la pression due à une couche d'huile de 30 cm., équivalant à 20 mm. de mercure environ.

Le liquide que j'ai employé est l'huile. Ce liquide a été choisi parce qu'il m'a semblé un peu imprudent de conseiller de maintenir à hauteur de la figure un réservoir contenant de l'acide sulfurique porté à 200-300° et aussi parce que le liquide employé ne doit pas émettre de vapeurs susceptibles de souiller la matière dont on prend le point de fusion et c'est précisément le cas de l'huile.

L'appareil étant construit comme il vient d'être dit, j'ai fait un certain nombre de déterminations pour m'assurer que son fonctionnement répondait bien aux vues qui m'avaient conduit à sa réalisation.

a) En chauffant l'appareil avec un bec Bunsen donnant une flamme un peu haute, on atteint facilement 210° dans la branche CD ; il faut employer un bec différent, un bec Meker par exemple, pour aller plus haut.

La température de 210° est atteinte en 25 min. Si l'on cesse de

(1) Pour dire nettement ma pensée, c'est surtout pour satisfaire à une opinion courante que je n'ai pas voulu conseiller l'emploi du tube capillaire scellé. Si, en effet, on s'en rapporte à une opinion de Pellat reproduite dans Weyl, la pression n'aurait qu'une influence très faible sur le point de fusion et amènerait une variation atteignant au plus 3 à 4° pour cent atmosphères. Or, le calcul montre que le volume de l'air passe par dilatation entre 0 et 210° de 1 volume à 1v,77 et que dans le tube scellé la pression passe de 1 atmosphère à 1,77. La variation causée par la pression sur le point de fusion ne dépasserait donc pas 4 centièmes de degré.

chauffer, le refroidissement est plus lent et il faut 40 minutes pour que la température redescende à 33°.

b) Le point important était d'établir quelle est la différence de température existant pendant l'échauffement entre le haut de la colonne de mercure et le réservoir du thermomètre de façon à justifier l'emploi de l'appareil, qui n'a sa raison d'être que si cette différence est très faible, assez faible pour supprimer totalement la nécessité d'une correction de température.

Il est toutefois évident qu'il n'y avait pas lieu de noter les différences qui existent entre l'huile comprise dans l'ampoule R et l'huile comprise au voisinage du réservoir du thermomètre, puisque l'ampoule R est en dehors du courant liquide, que la partie utile du thermomètre ne s'y trouve pas et qu'elle sert uniquement à empêcher l'huile, qui a augmenté considérablement de volume par dilatation, de sortir de l'appareil.

Pour étudier la différence de température existant entre le réservoir du thermomètre et la partie de la tige occupée par le haut de la colonne de mercure, j'ai employé un thermomètre accessoire susceptible de se déplacer parallèlement au premier et tout à fait à son voisinage. La température du réservoir est donnée par le thermomètre principal, la température au niveau du sommet de la colonne de mercure par le thermomètre accessoire. Celui-ci est déplacé après chaque observation portant sur une élévation de 10° et son réservoir est placé en face de l'intervalle de 10° qui va être atteint par le thermomètre principal. Le tableau suivant donne un abrégé de ces observations et il se rapporte à une élévation de température voisine de 1° par minute.

Comme on le voit, la différence de température entre le réservoir du thermomètre et la partie de la tige occupée par le sommet de la colonne de mercure ne dépasse pas 2°.

Cette différence si faible permet de supprimer la correction de température.

Si, en effet, on recherche quelle est l'erreur qu'apporterait une différence de 2° pour une température de fusion de 210°, prise par observation directe, on trouve que la température moyenne de la tige est 211° et que la correction à faire serait de trois centièmes de degré (0°,0322), à retrancher, puisque la tige est plus chaude que le réservoir.

En résumé, l'appareil que je viens de décrire est susceptible de donner une détermination vraiment précise de la température de fusion.

Heure des observations.	Température de l'huile au niveau du réservoir du thermomètre.	Température de l'huile au niveau du sommet de la colonne de mercure.	Différences.
h. m.			
4 00	20°	20°	0
4 25	40	40	0
4 46	60	60	0
5 14	80	80	0
5 40	100	100,5	0°5
5 58	120	121	1
6 15	140	141,5	1,5
6 45	160	162	2
7 14	180	182	2
7 30	200	202	2
7 42	210	212	2

La lenteur avec laquelle l'échauffement progresse pourra quelquefois le faire rejeter pour des déterminations rapides, mais est une garantie d'exactitude.

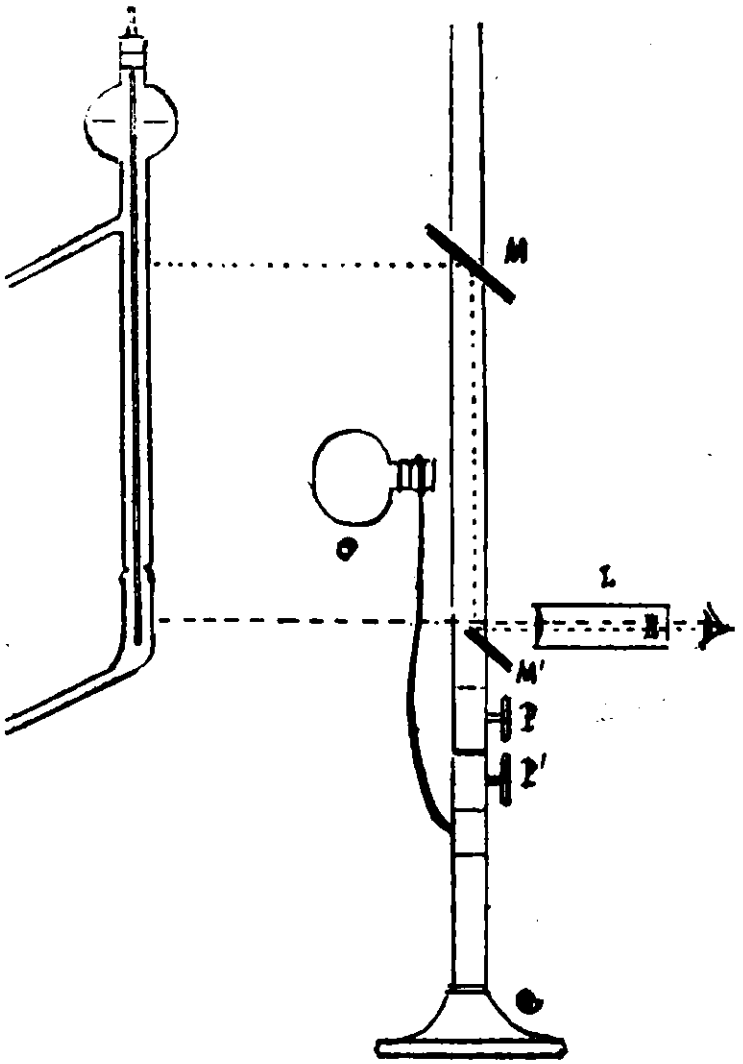
La visibilité du thermomètre et du tube capillaire, derrière une couche d'huile d'un demi-centimètre d'épaisseur, est très bonne.

Appareil de vision.

Comme je viens de le dire, la visibilité de l'échelle thermométrique et du tube capillaire est très bonne, meilleure que pour le cas d'un thermomètre nu et d'un tube capillaire placé dans un verre cylindrique. Pour le cas où on opère par temps sombre ou après le coucher du soleil et celui, plus fréquent, d'un opérateur ayant une mauvaise vue, j'ai construit un appareil de vision qui permet de voir à la fois dans le champ d'une lunette unique et le réservoir du thermomètre avec le tube capillaire et le haut de la tige thermométrique, c'est-à-dire le degré auquel fond le corps étudié.

Le système, très simple, consiste à viser directement le tube capillaire et indirectement le haut de la tige thermométrique après deux réflexions sur deux miroirs plans inclinés à 45° et convenablement disposés. Le miroir supérieur est mu par une crémaillère et un pignon et peut suivre la colonne de mercure dans sa marche ascendante.

La figure schématique ci-jointe donne une idée de l'appareil.



O est une lampe électrique permettant d'éclairer fortement le thermomètre.

L est une lunette de Galilée.

M et M' sont les deux miroirs plans ; M' est disposé de telle façon que son arête horizontale supérieure coïncide avec l'axe de la lunette.

P et P' sont des pignons faisant mouvoir des crémaillères.

P fait mouvoir la lunette L solidaire du miroir M'.

P' fait mouvoir le miroir M.

Lorsqu'on regarde dans la lunette, on voit le champ divisé en deux parties par une ligne idéale horizontale. Dans la partie supérieure, on aperçoit le tube capillaire et le réservoir du thermomètre ; dans la partie inférieure la portion utile de la graduation. En un mot, on voit dans le même champ le corps qui fond et le degré qui correspond à la fusion.

Il est utile de rendre les deux images plus faciles à distinguer en interposant sur le trajet des rayons qui donnent l'image du réservoir un verre plan légèrement coloré en jaune ou en vert (1).

N° 63. — Rapport entre les sels complexes internes métalliques et la solubilité de la soie dans la liqueur nickelo-ammoniacale. La réaction du biuret (Cu, Ni, Co) de la soie et de la laine; par MM. M. BATTEGAY et Théodore VOLTZ.

(29.5.1920)

La soie qui est mise en contact avec la dissolution bleu-violet du protoxyde de nickel dans l'ammoniaque se colore immédiatement en jaune. Le contact prolongé intensifie cette coloration. La soie devient finalement orangée, et elle se dissout alors pour former une liqueur visqueuse de couleur rouille.

Ces faits sont bien connus. Ils ont été signalés en premier lieu, en 1858 par Schlossberger (*Ann.*, t. **107**, p. 21), mais aucune explication n'a été émise jusqu'à présent quant aux phénomènes chimiques qui y interviennent.

Cette explication, nous essayons de la donner par la communication que voici :

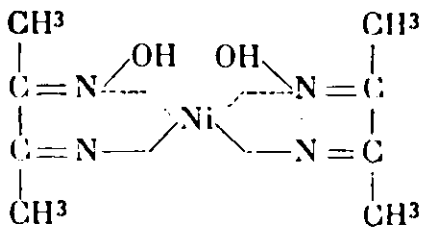
A notre avis, la coloration et la dissolution de la soie dans la liqueur nickelo-ammoniacale sont dues à la formation d'un sel de nickel complexe à structure cyclique. L'azote, élément constitutif de la soie, intervient dans la fixation du métal au moyen de ses valences secondaires, comme dans les sels complexes qui ont été préparés et étudiés en grand nombre et en particulier par Tschugaeff (*Journ. f. prakt. ch.*, t. **75**, 1907, p. 153; t. **76**, 1907, p. 88) et autres.

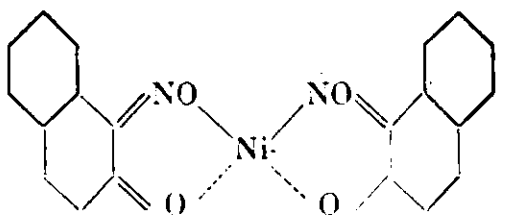
Dans ces complexes, la structure cyclique est le résultat de la fixation du métal qui fait maille dans le cycle en neutralisant 2 affinités et en perdant ses propriétés de cation. Le nickel qui se prête particulièrement à ce genre de combinaisons complexes et cycliques, forme alors des composés fortement colorés et doués d'une très grande stabilité.

La nuance de ces composés du nickel varie souvent du jaune à l'orangé-rouge. Nous mentionnerons, à titre d'exemple, les com-

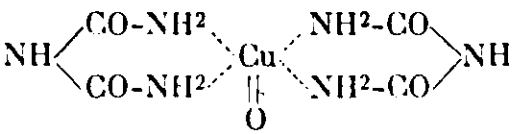
(1) L'appareil est construit par M. Ph. Pellin, 5, avenue d'Orléans.

plexes nickelo-diméthylglyoxime et nickelo-nitroso-β-naphtol :





On se rend facilement compte que, dans ces exemples, le nickel joue un rôle analogue au cuivre dans le sel complexe de la réaction du biuret :



et où le sel de cuivre peut, du reste, être remplacé par un sel de nickel (Tschugaeff, *loc. cit.*, t. **75**, p. 161). Ensuite, nous rappellerons que Schlossberger, *loc. cit.*, avait également déjà constaté la solubilité de la soie dans une solution cuivro-ammoniacale qui la colore préalablement en violet.

L'assimilation de la dissolution de la soie dans la liqueur nickelo-ammoniacale à la réaction du biuret peut être appuyée encore par les faits suivants :

1° L'exécution de la dissolution de la soie diffère, en principe, de la réaction du biuret dans l'emploi de l'ammoniaque à la place de l'alcali caustique. Or l'ammoniaque agit, sans aucun doute, dans la dissolution de la soie à titre de son hydrate NH^4OH, c.-à-d. sous forme des ions NH^4 et OH. Il suffit de travailler en présence d'un sel d'ammonium qui par son grand pouvoir dissociant repousse complètement la dissociation de la faible quantité d'hydrate d'ammonium possible, pour que le sel complexe, c.-à-d. la dissolution et la coloration de la soie ne se fassent pas. L'ammoniaque fait, par conséquent, fonction d'un alcali fixe. Celui-ci est indispensable pour provoquer l'altération nécessaire de la soie en rompant dans sa molécule très vraisemblablement des liaisons peptidiques. Cette altération nécessaire est mise en évidence, en traitant la soie avec une solution étendue de potasse ou soude caustique légèrement chaude, en filtrant et en lavant abondamment la soie à l'eau. La soie ainsi traitée ne donne pas trace de réaction biurétique avec le sulfate de cuivre, tandis que le filtrat se colore en un beau violet.

Pour réaliser la réaction du biuret en milieu ammoniacal, il faut employer toujours pour les mêmes raisons, des hydroxydes

métalliques (Ni, Cu) ou des sels dont l'anion, quand il est combiné à l'ammonium, est faiblement dissocié (ex. les carbonates).

La formation des sels complexes réussit cependant toujours mieux en milieu d'un alcali fixe.

Le mode opératoire qui nous a paru le plus avantageux, consiste à immerger d'abord la soie dans une solution du sel métallique, puis à l'essorer et à la rincer à l'eau distillée. La soie se colore alors faiblement dans le ton du sel métallique employé. On la replace dans un tube à essai et l'y délaye avec de l'eau. L'addition de quelques gouttes d'une solution de potasse ou soude caustique provoque immédiatement la forte coloration du sel complexe.

Dans le cas d'un sel de nickel, la soie se teint nettement en jaune.

Dans le cas d'un sel de cuivre, on obtient une soie magnifiquement violette. En employant de l'ammoniaque, la formation du sel complexe avec cuivre peut présenter quelques difficultés. Ou la soie entre immédiatement en solution, ou les sels d'ammonium empêchent la réaction.

L'expérience réussit, par contre, très facilement, en l'exécutant avec de la soie immergée dans de l'eau distillée légèrement ammoniacale additionnée de quelques fragments de tournures de cuivre.

2° Si la coloration de la soie par la liqueur nickelo-ammoniacale que nous assimilons à la réaction du biuret, est de l'ordre d'un sel complexe interne, il faut que d'autres métaux semblables au nickel — nous envisageons naturellement le cobalt, — se prête à la même réaction.

La réalisation de la réaction du biuret au moyen de sels de *cobalt* n'a pas été signalée jusqu'à présent. Cela tient, sans aucun doute, à la grande instabilité du Co^{II} en milieu alcalin. La tendance à passer en Co^{III} est trop grande. En opérant cependant dans les conditions signalées tout à l'heure, donc en traitant la soie d'abord dans une solution d'un sel de cobalt, en l'immergeant ensuite, après lavage, dans de l'eau distillée et en l'additionnant finalement de quelques gouttes d'alcali caustique, on réalise un beau rose sur une soie pour ainsi dire blanche. Il est indispensable, il est vrai, de chasser préalablement toute trace d'oxygène en portant soie et eau quelque temps à l'ébullition. Sans cette précaution, la soie prend instantanément un rose terni par du brun du Co^{III}.

Pour réaliser ce même sel complexe rose du Co et de la soie en milieu ammoniacal, il y a quelques difficultés à surmonter. Elles se rapportent à la préparation de la liqueur cobalto-ammoniacale.

Celle-ci est de couleur rose, mais en opérant sans précautions spéciales, on n'obtient que des liqueurs brunes et oxydées. On précipite, pour éviter toute oxydation, l'hydrate du protoxyde de cobalt en additionnant de potasse une solution de nitrate de cobalt dans une *atmosphère d'hydrogène exempt d'oxygène.*

Ce précipité est filtré et lavé avec de l'eau bouillie, sans sortir de cette atmosphère. Débarrassé ainsi de toute trace de potasse, l'hydrate du protoxyde de cobalt est délayé dans une solution d'NH^3 saturée à 0°. Nous l'y avons abandonné, sous hydrogène, 4 mois dans un tube scellé. Il s'est formé une liqueur rose, légèrement violacée. Après l'avoir filtrée, elle est mise en contact avec de la soie, en évitant toujours par l'atmosphère d'hydrogène, la présence de l'oxygène.

La soie s'est colorée en rose, mais déjà au bout de deux heures, ce rose qui est identique avec la coloration en milieu d'alcali caustique, a passé au brun, probablement à la suite d'une présence de traces d'oxydant.

Il nous semble qu'encore d'autres métaux bivalents forment également des sels complexes internes avec la soie. Seulement, contrairement aux composés du Ni, Cu et Co colorés anormalement, les sels de Mn, Cd, Hg, Zn etc. ne présentent pas ce criterium. Cependant, comment s'expliquer autrement le fait qu'une dissolution alcaline de soie additionnée d'une solution de $HgCl^2$ reste limpide à froid? A chaud, il y a formation d'un précipité noir, probablement du mercure élémentaire.

L'application de ces mêmes réactions à la laine et à ses produits d'hydrolyse est fortement influencée par la présence du soufre que renferme cette fibre. La solution cuivro-potassique produit ainsi avec la laine une liqueur d'un brun sale-violacé, et le remplacement de la potasse par la soude ou l'ammoniaque ne change rien à ce résultat.

On évite cependant l'influence gênante du soufre en traitant d'abord la laine avec une solution d'arsénite de soude et en employant comme composé de cuivre une solution alcaline d'arsénite de cuivre. Le sel complexe de la laine apparait alors en un beau violet.

En dissolvant de la laine à chaud dans la soude caustique et en n'ajoutant à cette solution qu'une faible quantité de sulfate de cuivre on produit une liqueur brune. Par un excès de sulfate de cuivre, cette liqueur filtrée de l'hydroxyde de cuivre se présente en rose nette, le Cu^2S étant également resté sur le filtre.

Les sels de nickel donnent des phénomènes tout à fait similaires.

Il est assez curieux de constater que les mêmes dissolutions alcalines de laine qui, fraîchement préparées, se colorent en brun avec le sulfate de cuivre, forment de suite, au contraire, avec netteté la coloration pure du sel complexe, quand elles sont abandonnées quelque temps (15 jours), avant d'ajouter le sulfate de cuivre. Ces solutions abandonnées ne réagissent également pas à froid avec des solutions de plomb alcaline.

Le sulfure de plomb ne se forme qu'à chaud.

Le soufre dans les produits de l'hydrolyse de la laine a donc subi un changement. Ne s'agit-il que d'une oxydation dans le sens cystéine-cystine ou y a-t-il changement de fonction ?

En exécutant l'hydrolyse de la laine au moyen d'acide sulfurique concentré à chaud, hydrolyse qui est accompagnée d'un brunissement et d'un dégagement d'acide sulfureux, on obtient après avoir dilué et filtré, des solutions qui donnent avec soude caustique et sulfate de cuivre de jolies couleurs rouges, nullement troublées par du sulfure de cuivre.

Le résultat est le même en hydrolysant la laine au moyen d'acide chlorhydrique concentré qui hydrolyse, il est vrai, bien plus lentement.

La désagrégation acide de la laine diffère, par conséquent, sensiblement de la désagrégation alcaline.

A la suite de cette étude, il a été facile de mettre en évidence l'altération de la laine provoquée par l'*opération de la teinture industrielle*. La laine se trouve là dans un bain bouillant renfermant de l'acide minéral étendu (3 0/0 H^2SO^4 par rapport au poids de la fibre et dans une concentration d'environ 3 0/00) pendant à peu près 1 h. Ce bain filtré et concentré puis additionné de soude caustique et de sulfate de cuivre, donne la coloration du sel complexe interne de la laine.

Même l'eau seule, sans aucune addition, et portée à l'ébullition retire à la laine des produits d'hydrolyse décelables par cette réaction.

La nature des parties constitutives abandonnées ainsi par la laine est encore difficilement identifiable. Le glycocolle p. ex. est exclu en raison de la coloration bleue et différente de ses sels complexes du cuivre et du nickel.

(École supérieure de chimie de Mulhouse).

N° 64. — Nouvelle préparation d'amines par catalyse, par M. Alphonse MAILHE.

(2.4.1920).

On sait que les aldéhydes et les cétones, fournissent au contact d'hydrazine, des aldazines et des cétazines, avec élimination d'eau :

$$2\,RCOH + NH^2\text{-}NH^2 = 2\,H^2O + RCH{=}N\text{-}N{=}CHR$$

$$2\,RCOR + NH^2\text{-}NH^2 = 2\,H^2O + R^2C{=}N\text{-}N\text{-}CR^2$$

Cette réaction se fait avec la plus grande facilité. Violente pour les premiers termes, elle est faible au contraire au fur et à mesure do l'alourdissement de la chaîne aldéhydique ou cétonique, au point qu'il est nécessaire de chauffer pendant plusieurs heures le mélange des deux corps, en milieu alcoolique, pour compléter la réaction.

En raison du caractère incomplet de ces azines, j'avais pensé que l'hydrogénation sur nickel ou sur cuivre, conduirait à l'hydrazine symétrique.

Il n'en est rien. Les azines, même à basse température, se dédoublent au contact du catalyseur en deux portions identiques, à l'attache des atomes d'azote, et les deux résidus s'hydrogénant, fournissent l'amine primaire :

$$RCH{=}N\text{-}N{=}CHR + 3\,H^2 = 2\,RCH^2NH^2$$

En même temps, cette amine primaire, par dédoublement fournit l'amine secondaire et l'amine tertiaire. Mais comme la température du catalyseur est assez basse, la proportion de ces deux dernières amines est quelquefois assez peu importante.

J'ai étudié ainsi l'hydrogénation d'un certain nombre d'aldazines et de cétazines.

1° *Diéthylidène-hydrazine.* $CH^3CH{=}N.N{=}CHCH^3$. Lorsqu'on verse de l'hydrate d'hydrazine dans l'aldéhyde ordinaire, il se produit une réaction violente qui vaporise une partie de l'aldéhyde, et il est nécessaire de refroidir fortement et de verser l'hydrazine goutte à goutte. On peut modérer la réaction en additionnant d'eau l'aldéhyde. Le liquide obtenu est ensuite additionné de potasse solide. Il se sépare une huile que l'on décante. Elle distille à 95-97°. C'est la *diéthylidène azine*, $CH^3CH{=}N.N{=}CHCH^3$, qui a été déjà préparée par Curtius et Zinkeisen, en faisant agir une solution éthérée

d'aldéhyde sur l'hydrate d'hydrazine en solution dans son volume d'eau.

Lorsqu'on effectue son hydrogénation sur du nickel chauffé à 140-150°, on constate un abondant dégagement de vapeurs ammoniacales. Le liquide recueilli, soumis au fractionnement, permet d'isoler : 1° une petite quantité d'un corps bouillant au-dessous de 50°, donnant par action du chloroforme et de la potasse, la réaction de la carbylamine; il se carbonate au contact de l'air; 2° une notable proportion d'un liquide bouillant entre 50° et 75°, qui, après rectification, passe en majeure partie à 55°-60°; il donne un carbonate en aiguilles, c'est la diéthylamine; 3° enfin il distille jusque vers 91°, un liquide constitué par un mélange de diéthylamine et de triéthylamine. Le chlorhydrate fait dans l'éther absolu a fourni des aiguilles qui séchées à la trompe et lavées à l'éther, ont fourni à l'analyse :

	gr
Poids de chlorhydrate	0,53
Cl trouvé	0,149
Cl pour $(C^2H^5)^3N\text{-}HCl$	0,137

On a affaire à l'amine tertiaire, mélangée d'un peu d'amine secondaire.

En raison de la grande volatilité de l'amine primaire qui bout à 18°, elle échappe à la condensation en majeure partie; aussi dans ce cas, c'est l'amine secondaire qui domine. La proportion de triéthylamine est moindre que celle de diéthylamine.

Ainsi, l'hydrogénation de la diéthylidène-azine conduit aux trois éthylamines, sans qu'il subsiste des traces de diéthylhydrazine que j'espérais obtenir. Celle-ci qui bout à 84-86°, aurait dû se trouver dans la portion du liquide distillant entre 75 et 95°. Or ce dernier ne réduit pas la liqueur de Fehling à chaud, réaction caractéristique des hydrazines secondaires symétriques et dissymétriques.

2° *Diisobutylidène-azine.* $(CH^3)^2CH\text{-}CH=N\text{-}N=CH\text{-}CH(CH^3)^2$. Elle a été isolée par Franke (1). Je l'ai préparée en mélangeant d'abord à froid, 1 molécule d'hydrate d'hydrazine avec 2 molécules d'aldéhyde isobutyrique. La masse s'échauffe un peu, mais les deux corps se séparent sans que la réaction soit complète. En ajoutant de l'alcool, de manière à faire un liquide homogène, et chauffant au réfrigérant à reflux pendant 6 heures, j'ai obtenu par addition d'eau au liquide refroidi, une huile surnageante. Après

(1) *Monatshefte für Chemie*, 19, 5.26.

décantation et traitement par la potasse solide, pour la priver de l'eau qu'elle retient, elle bout à 160-165°.

Hydrogénée sur le nickel vers 160°, elle fournit un fort dégagement d'ammoniac.

Le liquide recueilli, rectifié directement, donne après plusieurs distillations fractionnées, deux portions importantes bouillant à 70-75°, et à 135-140° :

De 70° à 75°	2 p.
75° à 100°	1
100° à 135°	1
135° à 140°	5
140° à 170°	2
170° à 180°	1/2

Or ces points d'ébullition correspondent à ceux de *l'isobutylamine* qui distille à 69° et de la *diisobutylamine*, $[(CH^3)^2CH-CH^2]^2NH$, bouillant à 139-140°.

D'ailleurs, la première portion donne nettement la réaction de la carbylamine.

On ne constate pas encore ici la présence d'isobutylhydrazine.

3° *Diisoamylidène-azine*, $(CH^3)^2CH-CH^2CH=N-N=CHCH^2CH(CH^3)^2$. Je n'ai pas trouvé mentionnée cette azine dans la littérature chimique. Je l'ai préparée dans les mêmes conditions que la précédente, en partant d'un mélange d'hydrate d'hydrazine (1 partie) et d'aldéhyde isovalérique (2 p.) Également, je l'ai obtenue en traitant cette aldéhyde par le sulfate d'hydrazine en présence de soude, et chauffant le mélange au réfrigérant à reflux, en présence d'alcool. L'huile que l'on obtient par addition d'eau, distille à 205-210°.

Lorsqu'on l'entraîne sur du nickel divisé, chauffé vers 180°, à l'aide d'un courant d'hydrogène assez fort, elle fournit surtout de l'isoamylamine, ainsi que le montrent les fractions obtenues par la rectification du produit obtenu :

De 90° à 105°	6 p.
105° à 160°	1
160° à 210°	1
210° à 230°	1/2

Dans cette transformation, il s'est produit de très faibles quantités d'amines secondaire et tertiaire. Mais, si l'on effectue l'hydrogénation de l'azine à 210-230°, on trouve au contraire que l'amine secondaire se forme en quantité sensiblement deux fois

plus grande que l'amine primaire. La proportion d'amine tertiaire est encore assez faible.

4° *Diméthylcétazine*, $(CH^3)^2C=N-N=C(CH^3)^2$. L'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'acétone ordinaire est particulièrement violente. Il est nécessaire de refroidir le liquide, de le mélanger avec un peu d'eau et de n'ajouter l'hydrazine que par petites doses à la fois. Le produit est ensuite traité par la potasse. Il se sépare une huile qui distille à 130-131°.

Elle a été hydrogénée sur le nickel à la plus basse température que j'ai pu obtenir (environ 150°). Il s'est dégagé des vapeurs alcalines, en abondance. Le liquide recueilli a été soumis à la rectifition. Il a fourni les fractions suivantes :

De 35° à 50°	.....	1 p.
50° à 80°	.....	1/2
80° à 90°	.....	4
90° à 120°	.....	1

La première portion fournit la réaction de la carbylamine ; elle se carbonate à l'air ; elle renferme l'*isopropylamine*, $(CH^3)^2CH.NH^2$ qui bout à 32°. Une dose importante a été entraînée, sans nul doute, par le courant d'hydrogène. La fraction dominante distillant entre 80-90°, est formée par la *diisopropylamine*, $[(CH^3)^2CH]^2NH$, bouillant à 81°. Elle fournit par action du gaz chlorhydrique, un chlorhydrate déliquescent.

5° *Diéthylcétazine*, $(CH^3CH^2)^2C=N-N=C(CH^2CH^3)^2$. L'action de l'hydrate d'hydrazine, sur la propione, $(CH^3CH^2)^2CO$, commence à froid. On la termine en mélangeant intimement les deux produits avec de l'alcool et de la potasse et portant le tout à l'ébullition pendant 5 à 6 heures. Après refroidissement, on sépare la cétazine par addition de potasse solide. Elle bout à 160-163°.

Hydrogénée sur le nickel à 160-170°, elle fournit un abondant dégagement de gaz ammoniac, et un liquide formé surtout par de l'amine primaire, l'*amino-3-pentane*, $CH^3CH^2.CH.NH^2.CH^2CH^3$, ou $(CH^3CH^2)^2CH.NH^2$, qui bout à 84°. Elle ne parait pas avoir été isolée jusqu'ici. Elle fournit la carbylamine, un chlorhydrate déliquescent et par action de l'isocyanate de phényle, elle conduit à la phénylurée :

$$CO\begin{cases} NHC^6H^5 \\ NH-CH(CH^2CH^3)^2 \end{cases}$$

constituée par des aiguilles, qui après recristallisation dans l'alcool, fondent à 148°. Au-dessus de 90°, les portions du liquide

fractionné sont trop faibles pour que l'on puisse isoler nettement les amines supérieures. Tandis que de 82° à 86°, il a distillé 6 parties de produit, on a obtenu :

De 86° à 90°	1 p.
90° à 110°	1
110° à 180°	1
> 180°	1/2

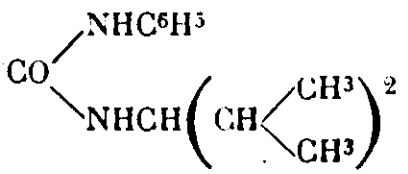
Dans aucune fraction, la réaction de l'hydrazine n'a eu lieu.

6° *Diisopropylcétazine*, $[(CH^3)^2CH]C=N-N=C[CH(CH^3)^2]$. Cette cétazine, inconnue, se prépare facilement à partir de l'isobutyrone (2 parties) et l'hydrate d'hydrazine (1 p.), que l'on mélange d'abord à froid. Le liquide non homogène, additionné de quantité suffisante d'alcool pour dissoudre les deux produits, est soumis à l'ébullition au réfrigérant à reflux. Après addition d'eau, il se sépare une huile qui est décantée. L'addition d'un peu de potasse est nécessaire pour enlever des traces d'eau. Le liquide ainsi obtenu, bout à 175°.

Cette diisopropylcétazine, hydrogénée sur le nickel, fournit un liquide d'où l'on peut isoler par distillation fractionnée les fractions suivantes :

De 125° à 130°	5 p.
130° à 140°	1
140° à 190°	1
190° à 220°	1/2

La première fraction, la plus importante, soumise à une nouvelle rectification bout en majeure partie à 125-127°. C'est l'amine primaire, la *diméthyl-2.4-amino-3-pentane*, inconnue jusqu'ici. Elle fournit la réaction de la carbylamine, un chloryhdrate déliquescent et par action de l'isocyanate de phényle, la phényl-urée :



en aiguilles blanches, fondant à 139-140°.

7° *Dipropylcétazine*, $(CH^3CH^2CH^2)^2C=N-N=C(CH^2CH^2CH^3)^2$. Elle n'a jamais été obtenue jusqu'à présent. Je l'ai préparée de la même manière que la précédente, en faisant réagir 1 p. d'hydrate d'hydrazine, sur 2 p. de butyrone $(CH^3CH^2CH^2)^2CO$. C'est une huile qui bout à 188°.

Son hydrogénation sur le nickel divisé a été effectuée à basse température (environ 170°). Elle a fourni surtout une amine primaire, bouillant à 135-136°, l'*amino-4-heptane*,

$$(CH^3CH^2CH^2)^2CH-NH^2$$

C'est une base forte, donnant un chlorhydrate cristallisé, et une phényl-urée :

$$CO\begin{cases} NHC^6H^5 \\ NHCH(CH^2CH^2CH^3)^2 \end{cases}$$

qui fond à 134°.

Entre 138° et 225°, il ne passe qu'une faible portion de liquide alcalin, contenant vraisemblablement les amines secondaire et tertiaire.

8° *Diisobutylcétazine* $[(CH^3)^2CH.CH^2]^2C=N-N=C[CH^2CH(CH^3)^2]$. Je l'ai obtenue pour la première fois, en chauffant ensemble, en présence d'alcool, un mélange de 1 p. d'hydrate d'hydrazine et 2 p. d'isovalérone, $[(CH^3)^2CH.CH^2]^2CO$. C'est une huile qui bout à 205-208°.

Lorsqu'on l'hydrogène sur le nickel à température relativement élevée, à 215-230°, on constate un abondant dégagement de gaz ammoniac. Le liquide qui a été recueilli, soumis à la rectification, fournit :

De 175° à 180°	2 p.
180° à 255°	1
255° à 260°	7
> 260°	1

La première portion contient l'amine primaire inconnue, *la diméthyl-2.6-amino-4-heptane* $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH.CH^2\right)^2CH.NH^2$, qui rectifiée bout à 175-177°.

La majeure partie du liquide, distille de 255° à 260°, et contient l'amine secondaire $[(CH^3)^2CH.CH^2)^2CH.]^2NH$, *la diisobutho-isoamylamine*, qui donne par action de l'acide chlorhydrique en dissolution, un chlorhydrate parfaitement cristallisé. Cette amine est également inconnue.

On voit que l'hydrogénation catalytique des *aldazines* et des *cétazines* conduit, lorsqu'on l'effectue à basse température, à des amines primaires et secondaires, par scission de la chaîne à la liaison qui unit les atomes d'azote.

Dans le cas des aldazines, on obtient surtout un mélange d'amines primaire et secondaire, correspondant à un alcool primaire :

$$RCH^2NH^2 \quad \text{et} \quad (RCH^2)^2NH$$

Dans le cas des cétazines, on obtient à basse température, une amine primaire, accompagnée de faibles quantités d'amines secondaire et tertiaire. A température plus élevée, la dose d'amine secondaire devient au contraire très importante. Ces amines correspondent à des alcools secondaires :

$$R^2CHNH^2 \quad \text{et} \quad (RCH)^2NH$$

Or, on connaît peu de méthodes qui permettent d'atteindre les amines secondaires des alcools secondaires, en dehors de celle que j'ai fait connaître antérieurement, par hydrogénation catalytique des cétoximes (1).

Cette *nouvelle méthode d'hydrogénation des cétazines* permet d'y arriver aisément. Elle m'a conduit également à la préparation d'un certain nombre d'amines primaires d'alcools secondaires inconnues jusqu'ici. Il sera intéressant de créer par cette nouvelle voie d'autres amines du même type.

En outre, c'est la *première fois*, que l'on transforme par hydrogénation catalytique des composés tels que les *aldazines* et les *cétazines* aliphatiques. Plusieurs de celles que j'ai étudiées n'avaient jamais été préparées jusqu'à présent.

N° 65. — **Oxynitration du benzène**, par **M. Léo VIGNON.**

(6.5.1920)

On sait que l'acide nitrique, en présence du mercure, oxyde le benzène et nitre le phénol formé (2). J'ai étudié cette réaction au point de vue de ses variantes et de ses rendements.

En chauffant au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, un mélange de :

Benzène	100 gr.
Acide nitrique 36° Bé	800 »
Nitrate mercurique	20 »

(durée du chauffage : 5 heures, température : 70°), on obtient finalement :

Acide picrique	138 gr.
Nitrobenzène	32 »

(1) A. Mailhe. *C. R.*, t. **141**, 1905, p. 113.

(2) R. Wolffenstein et O. Botters (*Bull. Soc. chim.*, 1913, t. **14**, p. 687, et *D. ch. G.*, t. **46**, p. 588.

Si on déduit le benzène transformé en nitrohenzène, on trouve que 100 de benzène ont fourni 185 d'acide picrique.

Ce rendement peut être très notablement amélioré si on tient compte des faits suivants démontrés par de nombreuses expériences :

1° Au-delà d'une certaine limite l'acide picrique est brûlé par l'acide nitrique mercuriel au fur et à mesure de sa formation ;

2° Un excès de benzène par rapport à l'acide nitrique, en facilitant la formation du dinitrophénol et en limitant la production de l'acide picrique, augmente beaucoup les rendements. C'est ainsi qu'en employant dans des conditions déterminées :

Une partie de benzène pour 10 parties d'acide nitrique, on obtient une partie d'acide picrique, tandis qu'en mettant en œuvre 5 parties de benzène pour 10 d'acide nitrique on peut obtenir finalement 2,4-2,6 d'acide picrique (quantité théorique 2,93).

OPÉRATION

Réaction. — On chauffe dans l'appareil à réaction muni d'un réfrigérant à reflux (au bain-marie) pendant 5-7 heures, température 75-80° :

Acide nitrique 33-36°	1000 p.	(en poids)
Nitrate mercurique $(NO^3)^2Hg$ (ou la quantité équivalente de mercure)	25	id.
Benzène	500	id.

La réaction est régulière, l'excès de benzène limite la température du mélange, et dissout, à mesure de leur formation, les nitrophénols qui sont ainsi soustraits à l'action comburante de l'acide nitrique mercuriel. Il se dégage des gaz (N, NO, N, CO^2, CO...) entraînant des vapeurs de benzène qu'on retient par des laveurs à pétrole.

Décantation du benzène. — Le chauffage terminé (indice : augmentation de la proportion d'acide carbonique dans les gaz), on décante le benzène contenant en dissolution les nitrophénols, on lave l'acide une fois avec 100 parties de benzène qui dissolvent encore de nitrophénols on réunit les deux liqueurs benzéniques (A).

Régénération de l'acide résiduel. — L'acide nitrique restant marque 25-26° Bé, on le rétablit au degré voulu, en le concentrant dans l'appareil à réaction par barbottage d'un courant d'air chauffé vers 120°; on l'additionne ensuite de la quantité d'acide nitrique consommé par la réaction.

Distillation de la solution benzénique. — La solution benzénique (A) bien clarifiée par le repos, et complètement séparée de l'acide nitrique ne contient pas de mercure. On la distille au bain-marie, le benzène en excès est recueilli par condensation. Dans le résidu, on fait passer un courant de vapeur d'eau qui entraîne encore du benzène et le nitrobenzène. Le résidu mélangé d'eau restant dans l'appareil, est filtré, pressé, séché.

Produit obtenu. — Ce résidu (séché à 110°) pèse 230-250 gr. pour 100 gr. de benzène consommé. C'est un mélange de nitrophénols fondant vers 75-80°.

Il contient 16.65 0/0 d'azote ; comme le dinitrophénol en contient 15,21 et l'acide picrique 18,34, la teneur en azote du produit, correspond à un mélange de :

Dinitrophénol	52
Acide picrique	48

Ce mélange, exempt de mercure, peut être employé tel quel, par exemple, comme explosif. On peut aussi le transformer complètement en acide picrique, par une nitration supplémentaire, au moyen de l'acide nitrique ou du mélange nitrate de soude acide sulfurique.

Conclusions.

Voici les résultats donnés par quatre opérations effectuées en employant 400 gr. d'acide nitrique à 36°, 200 gr. de benzène, 20 gr. nitrate mercurique, à différentes températures :

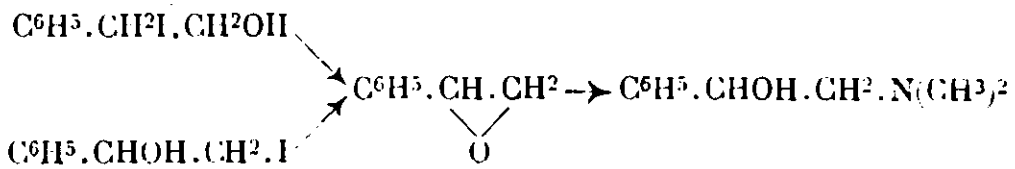
	1 9 heures 80°.	2 6 heures 80°.	3 7 heures 70°.	4 8 heures 65°.
Benzène total	200,0	200,0	200,0	200,0
Benzène récupéré en nature.	175,0	173,00	177,0	185,0
Benzène transforme en nitrobenzène	4,4	3,20	3,5	1,5
Benzène transformé en nitrophénols	19,0	20,20	15,3	10,7
Benzène brûlé en acide carbonique et oxalique	1,6	2 35	2,5	1,7
Benzène non condensé	0,0	1,25	1,7	1,1
	200,0	200,00	200,0	200,0

Le nitrobenzène peut compter comme benzène récupéré, car il libère la proportion correspondante de benzène nécessaire à la fabrication de l'auiline.

N° 66. — Amino-alcools. Actions des amines sur les mono-éthers (acétates et benzoates) des chlorhydrines ; par M. FOURNEAU et Mme RAMART-LUCAS.

(23.4.1920)

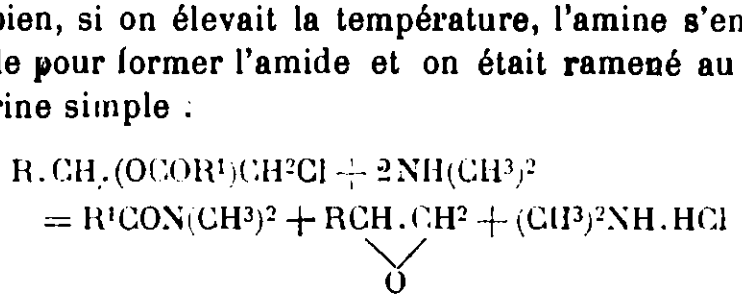
Il a été montré à plusieurs reprises, en particulier par l'un de nous en collaboration avec M. Tiffeneau (*Bull. Soc. Chim. de F.*, (4), t. **15**, p. 19, 1914) que l'action des amines sur les halohydrines passait par le stade oxyde d'éthylène et que la constitution des amino-alcools obtenus dépendait non pas de la place qu'occupait l'halogène dans la chlorhydrine mais de la façon dont les oxydes d'éthylène s'ouvraient en présence des amines. Un exemple typique et très simple a été fourni par les deux iodhydrines du styrolène qui toutes deux conduisent au même amino-alcool (Tiffeneau et Fourneau, *Bull. Soc. Chim. de France*, (4), t. **13**, p. 971, 1913).



Dans le cas où la fonction alcoolique est éthérifiée de façon à rendre impossible, ou tout au moins plus difficile, la formation d'oxyde d'éthylène, deux cas s'étaient présentés :

a) Ou bien l'amine (diméthylamine) n'agissait pas sur l'éther de la chlorhydrine dans les conditions de température où elle agissait sur la chlorhydrine non éthérifiée :

b) Ou bien, si on élevait la température, l'amine s'emparait du reste acide pour former l'amide et on était ramené au cas de la chlorhydrine simple :



Un troisième cas, celui où la diméthylamine prend purement et simplement la place de l'halogène sans toucher à la fonction éther-sel, ne s'est pas réalisé dans la série étudiée en collaboration avec

M. Tiffeneau. Nous rappelons que les essais avaient porté sur les deux éthers benzoïque de l'acide dioxyisobutyrique fournissant les chlorures :

$$C^6H^5.CO^2.CH^2.CCl(CH^3)CO^2C^2H^5$$

et

$$C^6H^5.CO^2.C(CH^3)(CH^2Cl)CO^2C^2H^5$$

Ces chlorures sont caractérisés par les deux acides chloro-oxy-isobutyriques bien cristallisés qui en dérivent par saponification. Or les deux éthers avaient donné le même éther amino-alcool :

$$CH^3COH(CO^2C^2H^5)CH^2N(CH^3)^2$$

avec élimination d'acide benzoïque.

Nous avons repris ces recherches en les appliquant cette fois aux chlorhydrines (ne possédant pas de fonction éther-sel) dans le but de préparer.

1° La série des amino-alcools à fonction alcool primaire en partant des halohydrines provenant de l'action des organo-magnésiens sur l'épichlorhydrine et sur la chloropropaldéhyde ;

2° Les isomères de l'éphédrine à fonction alcool primaire si difficiles à préparer par les voies connues.

Plus précisément nous désirions obtenir :

1° L'amino-alcool :

(I)
$$\begin{array}{l} CH^3CH^2.CH.CH^2.CH^2OH \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad N(CH^3)^2 \end{array}$$

qui aurait ajouté un élément essentiel à l'étude des propriétés anesthésiques des benzoylalcamines en C^5 dont un représentant à fonction alcoolique tertiaire est la stovaïne, et dont un représentant à fonction alcoolique secondaire :

$$\begin{array}{l} CH^3.CH^2.CH.CH^2.CH^2N(CH^3)^2 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad OCOC^6H^5 \end{array}$$

vient d'être étudié par MM. Launoy et Fujimori :

2° L'amino-alcool :

(II) $$C^6H^5.CH^2.CH(CH^2OH)N(CH^3)^2$$

3° L'amino-alcool :

(III)
$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH.CH^2.CH^2OH \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad N(CH^3)^2 \end{array}$$

tous deux isomères de la méthyléphédrine; ce qui aurait porté à six le nombre d'isomères synthétiques racémiques de cet alcaloïde.

Pour atteindre ce triple but nous traitions les chlorydrines :

(IV) $CH^3.CH^2.CHOH.CH^2.CH^2.Cl$

(V) $C^6H^5.CHOH.CH^2.CH^2.Cl$

(VI) $C^6H^5.CH^2.CHOH.CH^2.Cl$

par du benzoate de soude. Nous pensions obtenir les éthers des glycols dans lesquels le reste benzoylé aurait remplacé l'halogène ; par $SOCl^2$ nous substituions Cl à OH et, par $NH(CH^3)^2$ le reste aminé au chlore :

$$C^2H^5.CHOH.CH^2.CH^2.Cl \rightarrow C^2H^5.CHOH.CH^2.CH^2.O.CO.C^6H^5 \rightarrow$$
$$C^2H^5.CHCl.CH^2.CH^2.O.CO.C^6H^5 \rightarrow C^2H^5.\underset{\underset{N(CH^3)^2}{|}}{CH}.CH^2.CH^2.O.CO.C^6H^5$$

Or voici ce que nous avons observé :

Avec les trois chlorhydrines le benzoate de soude réagissait bien et nous avons réellement obtenu des éthers mono-benzoïques bouillant à point fixe, que nous avons transformés en chlorures correspondants. Jusque là tout paraissait normal. Cependant, en traitant les chlorures par la diméthylamine nous avons eu la surprise de constater que, dans aucun des trois cas, la réaction n'avait suivi le même cours.

Dans le premier cas on obtient une base qui est identique à celle qui se forme dans l'action de la diméthylamine sur l'éther benzoylé de la chlorhydrine primitive :

(VII) $C^6H^5.CO^2CH(C^2H^5)CH^2.CH^2.Cl$

ou dans l'action du chlorure de benzoyle sur l'amine provenant de l'action do la diméthylamine sur cette chlorhydrine. On obtient par conséquent la base :

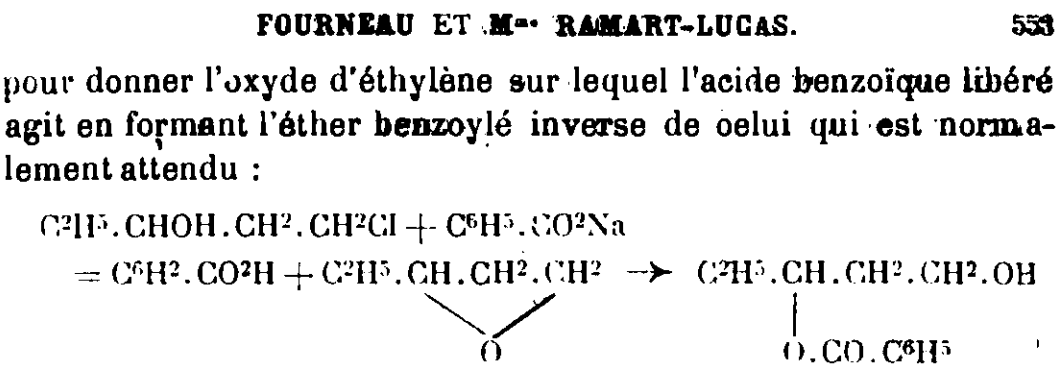
(VIII) $C^6H^5.CO^2CH(C^2H^5)CH^2.CH^2.N(CH^3)^2$

au lieu de :

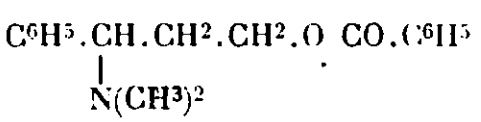
$C^6H^5.CO^2.CH^2.CH^2.CH(C^2H^5)N(CH^3)^2$

Le benzoate de soude agissant sur la chlorhydrine IV a donc — pour une grande part tout au moins — fixé le reste benzoïque sur l'oxhydrile et non pas à la place du chlore. Il est donc probable que, tout comme les amines, il enlève de l'acide chlorhydrique

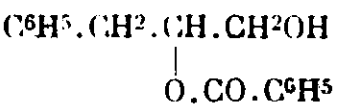
pour donner l'oxyde d'éthylène sur lequel l'acide benzoïque libéré agit en formant l'éther benzoylé inverse de celui qui est normalement attendu :



Dans le deuxième cas, celui de la chlorhydrine V, les choses se passent normalement et la base benzoylée que l'on obtient finalement est très différente de celle qui provient (après benzoylation) de l'action de la diméthylamine sur la chlorhydrine. On peut donc attribuer à la nouvelle base la formule :



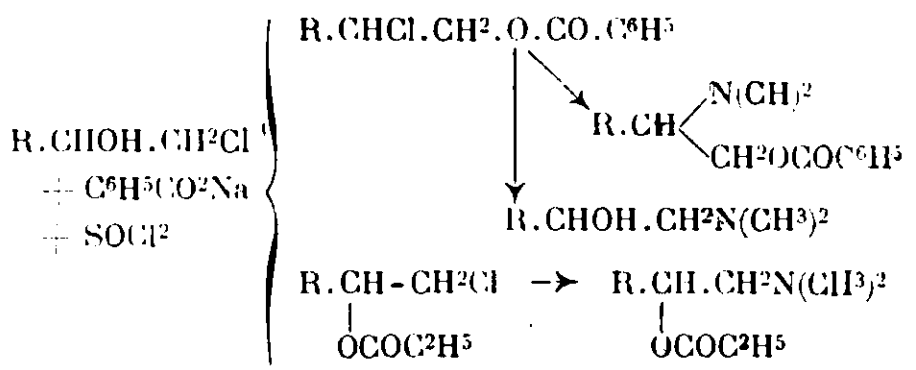
Enfin, dans le troisième cas, celui de la chlorhydrine VI, la fixation de l'acide benzoïque parait se faire dans les deux sens si l'on en juge par le résultat de l'action de la diméthylamine. Cette dernière donne un effet deux bases : l'une est benzoylée et son chlorhydrate est identique à celui que l'on obtient en benzoylant le produit de l'action de la diméthylamine sur la chlorhydrine VI; il est évident qu'il s'est fait, au moins en partie :



L'autre n'est pas benzoylée mais, par benzoylation, elle donne une base identique à la précédente; il est donc possible que, dans ce cas, il se soit fait l'éther :

$$C^6H^5.CH^2.CHOH.CH^2.CO^2.C^6H^5$$

dont le chlorure n'agit sur la diméthylamine qu'après avoir perdu le reste benzoylé. Le schéma suivant montre l'ensemble des réactions que nous venons d'exposer :



L'acétate de soude agit comme le benzoate de soude et fournit en majeure partie le dérivé acétylé isomère de celui qu'on pouvait attendre normalement. La réaction, pas plus dans le cas du benzoate que dans celui de l'acétate, n'est intégrale. Il est possible qu'il se fasse une petite quantité des éthers normaux, mais nous n'avons pas pu isoler les bases correspondantes.

En résumé, on ne peut tirer qu'un maigre résultat de l'action du benzoate de soude et de l'acétate de soude sur les chlorhydrines pour établir la constitution de celles-ci et pour préparer les amino-alcools à fonction alcoolique primaire. Dans les trois cas que nous venons d'exposer, et nous devons y ajouter celui qui a été étudié en collaboration avec M. Tiffeneau, il n'y en a qu'un où les choses se soient passées régulièrement.

Partie expérimentale.

Action du benzoate de soude sur le chlorodiéthylcarbinol (IV). Benzoyloxydiéthylcarbinol.

On chauffe progressivement, jusqu'à 180°, un mélange de :

Benzoate de soude	120 gr.
Chlorodiéthyléthanol	100
Kl	20

On maintient la température pendant 10 h. Le mélange, d'abord compact, se liquéfie progressivement. Après refroidissement le mélange est traité par l'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de soude calciné et l'éther est distillé. Le résidu est fractionné dans le vide. On obtient 80 gr. d'un liquide bouillant à point fixe à 171°/11 mm. 181°/20 mm.

1-Chlorobenzoylpentanol-3 (VII).

Benzoyloxydiéthylcarbinol	40 gr.
Pyridine	96
Chlorure de thionyle	40

Mélanger la pyridine et l'éther benzoïque en refroidissant, ajouter le chlorure de thionyle en maintenant la température à 0°. Chauffer 2 h. au B.-M., reprendre par l'eau, extraire à l'éther, sécher la solution éthéré sur du sulfate de soude calciné, évaporer l'éther, fractionner le résidu. Le chlorure distille à 165-167°/17 mm., 157-159°/12 mm.

Poids obtenu : 30 gr.

Benzoyldiméthylaminodiéthylcarbinol (VIII).

On chauffe pendant 10 h. à 110-115° le mélange suivant :

Chlorobenzoylpentanol (VII).....	20 gr.
Diméthylamine en solution benzénique à 25 0/0....	50 cc.

La base isolée, comme cela a été décrit plusieurs fois (*Journ. de Ph. et de Ch.* 1.12.1904) distille à 170°/16 mm., la base non benzoylée bout à 70°/16 mm.

Rendement : 12gr,50.

La solution chlorhydrique de la base évaporée à sec donne un chlorhydrate sous la forme d'un sirop épais qui cristallise peu à peu. Recristallisé dans l'éther acétique, il fond à 120° après deux cristallisations.

Pour caractériser la base benzoylée précédente nous avons traité la chlorhydrine IV par le chlorure de benzoyle. L'éther benzoylé a été déjà décrit (*Bull. Soc. Ch. de France*, (4), 1919, t. 25, p. 361); il bout à 168/15 mm. et sa constitution ne peut faire le moindre doute. Or, traité dans les mêmes conditions que le précédent par la diméthylamine, il donne la même base benzoylée bouillant à 170°/15 mm., donnant au titrage les chiffres théoriques et dont le chlorhydrate fond à 120°.

Enfin on obtient le même chlorhydrate en traitant par le chlorure de benzoyle le *1*-diméthylaminodiéthylcarbinol-3 $(CH^3)^2N.CH^2.CH^2.CHOH.C^2H^5$. Le mélange de ces chlorhydrates fond également à 120°. Après 3 cristallisations le point de fusion s'élève à 122°. Les picrates fondent tous à 96° et leur mélange fond à la même température. Il n'y a donc pas de doute qu'on se trouve en présence de la même base.

On pouvait penser que l'acétate de soude, qui réagit mieux que le benzoate sur la chlorhydrine, donnerait l'éther normal à fonction alcoolique secondaire libre, mais il n'en est rien car en traitant l'éther acétique obtenu par le chlorure de thionyle puis par la diméthylamine, on peut isoler une base acétylée identique à celle que l'on obtient en acétylant l'alcamine, soit la base :

$$CH^3.CO^2.CH(C^2H^5)CH^2.CH^2.N(CH^4)^2$$

1-Acétyloxypentanol-3 : $CH^3CO^2CH(C^2H^5)CH^2CH^2OH$.

On chauffe à 160-170° pendant 4 h., un mélange de :

Acétate de potasse fondu.....	30 gr.
Chlorhydrine (IV).....	40

On obtient un éther acétylé bouillant à 113-114°/12 mm.

Acétyloxychloropentane-3. — On traite 10 gr. de cet éther acétylé par 12 gr. de chlorure de thionyle en présence de pyridine, exactement dans les mêmes conditions que dans le cas précédent. On obtient 8 gr. de chlorure bouillant à 84-86°/14 mm.

Acétyloxydiméthylaminopentanol. — Traité par la diméthylamine, le chlorure précédent donne un mélange de bases qu'on peut séparer en trois fractions bouillant respectivement à 64-68°, 68-78°, 78-81°.

Titrées par SO^4H^2 $n/10$, ces fractions donnent les chiffres suivants :

La 1re fraction	exige	55 cc.	SO^4H^2 $n/10$ pour	1 gr. de base
La 2e	—	62,2	—	—
La 3e	—	58,3	—	—

	cc
Calculé pour base non acétylée.....	76,2
— acétylée.....	57,7

Saponifié par l'éthylate de sodium, le mélange donne une base unique bouillant à 64°/12 mm. et titrant 75cc,2 vis-à-vis de SO^3H^2 $n/10$. Cette base fournit un benzoylé fondant à 120° après deux cristallisations. Le picrate du dérivé benzoylé fond à 95° et l'iodométhylate du dérivé acétylé (3e fraction) fond à 164°. Pour identifier cette base nous avons préparé le dérivé acétylé de l'aminoalcool :

$$(CH^3)^2N.CH^2.CH^2.CHOH.C^2H^5$$

et nous avons préparé son iodométhylate qui fond exactement à 164°. Le mélange des deux iodométhylates fond au même point.

Par conséquent, avec l'acétate de potasse on observe, comme avec le benzoate de soude, la même transposition.

Action du benzoate de soude sur le 1-phényl-3-chloropropanol-2 (VII). — On chauffe à 180° pendant 12 h. un mélange de :

Phénylchloropropanol (VI).....	50 gr.
Benzoate de soude.....	30
Kl.....	15

Une portion seulement de la chlorhydrine a réagi et l'on obtient 15 gr. de phénylbenzoylpropanediol bouillant à 220-225°/15 mm.

Le chlorure correspondant préparé par l'action du chlorure de thionyle n'a pas été isolé mais, traité par la diméthylamine, il fournit deux bases : l'une bout à 158°/40 mm. et l'autre, à 220°/20 mm. La première de ces deux bases traitée par le chlorure de benzoyle donne un chlorhydrate fondant à 175° qui est

identique, d'une part, au chlorhydrate de la base bouillant à 225° et, d'autre part, à celui que l'on obtient eu traitant par le chlorure de benzoyle le diméthylaminométhylbenzylcarbinol déjà décrit (*Journ. Ph. et Ch.*, 1er décembre 1904), c'est donc la base :

$$C^6H^5.CH^2.CHOH.CH^2.N(CH^3)^2$$

qui se fait suivant le mécanisme expliqué dans la partie théorique.

Action du benzoate de soude sur la chlorhydrine V. — C'est le seul cas où la réaction soit normale jusqu'au bout. On chauffe pendant 12 h. à 180° un mélange de :

Chlorhydrine (V)	35 gr.
Benzoate de soude	28
KI	10

L'éther benzoïque bout à 230°/12 mm. Le chlorure non isolé traité par le diméthylamine fournit une base qui bout à 280°/15 mm. et dont le chlorhydrate fond à 146°, alors que le chlorhydrate de la base isomère fond à 167°.

(Laboratoire de chimie thérapeutique. Institut Pasteur, Paris.)

N° 67. — Sur la 3.6-tétraméthyl-diamino-sélénopyronine; par MM. M. BATTEGAY et G. HUGEL.

(29.5.1920)

M. Sandmeyer obtint avec le tétraméthyl-diamino-diphénylméthane par l'action d'une dissolution de soufre dans l'acide sulfurique à 25 0/0 d'anhydride, la thiopyronine. Cette préparation fut brevetée par la maison Geigy et étudiée par MM. Biehringer et Topaloff (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 65, p. 499.

La formation de thiazines par une action analogue avec les dérivés de diphénylamine était possible.

Les essais préliminaires exécutés sur les dérivés diaminés de la diphénylamine menèrent effectivement à de fortes colorations violettes avec d'intenses fluorescences rouges, mais la reprise ultérieure avec des matériaux d'autre provenance, ne permettait plus d'obtenir cette réaction. La cause était dans la qualité de l'acide sulfurique fumant pour la préparation du sesquioxyde de soufre. Une trace de l'acide employé pour les premiers essais suffisait pour reproduire la coloration. Il se montrait, en même temps, que cet acide renfermait de faibles quantités de sélénium et que la présence de soufre était inutile.

Cela nous amena à revenir sur notre point de départ et à étudier l'action de l'acide sulfurique fumant sans addition de soufre, mais en présence de combinaisons séléniées et en premier lieu sur le tétraméthyldiaminodiphénylméthane.

Cette étude nous permit d'établir un mode d'obtention d'une *sélénopyronine*.

L'action de l'acide sulfurique à 25 0/0 SO_3 contenant des traces de composé sélénié sous forme de sélénite ou séléniate de sodium, provoque, à température ambiante, un fort dégagement d'acide sulfureux et une solution rouge avec fluorescence jaune.

Elle donne, versée sur de la glace, une liqueur rouge intense. L'addition de chlorure de zinc précipite le colorant rouge. Les rendements sont mauvais, il est vrai, dans ces conditions. Ils ne s'améliorent qu'en augmentant l'addition du composé sélénié.

Ce fait a permis d'entrevoir la possibilité de l'intervention du sélénium comme élément constitutif du colorant synthétisé. Aussi faut-il abandonner après cette constatation, l'hypothèse qui n'envisagerait qu'une action oxydante de l'anhydride de l'acide sulfurique. Cette oxydation a lieu; elle est déclanchée par des traces de composés séléniés. Des traces suffisent pour amorcer et maintenir à température ambiante le fort dégagement d'acide sulfureux. Elles agissent apparemment comme catalyseur (voir : Les oxyanthraquinones, Rob. E. Schmidt, *Bull. Muhl.*, 1914, p. 430).

L'action oxydante donne, du reste, lieu à la formation simultanée de tétraméthyldiaminobenzhydrol.

La constitution quinonique que l'on assigne généralement aux sels de cet hydrol, devrait permettre de supposer d'abord une addition des éléments de l'acide sélénieux au noyau quinonique et ensuite une transposition intra-moléculaire qui expliquerait l'introduction du radical sélénié dans le noyau benzénique. L'étude expérimentale écarte cependant cette éventualité, car l'hydrol lui-même ne réagit pas comme le méthane correspondant. Il n'y a qu'un dégagement très paresseux d'acide sulfureux et pas de formation du colorant. La formation du colorant n'a lieu qu'avec le dérivé méthanique. Le précipité colorant-chlorure de zinc est purifié par recristallisation de l'acide chlorhydrique. Il constitue alors de magnifiques aiguilles microscopiques à reflet vert-olive métallique, et on y décèle facilement la présence de sélénium et de zinc; (oxyder avec l'acide nitrique, chasser celui-ci par l'acide chlorhydrique et additionner de sulfite de sodium pour le sélénium, ou, après neutralisation, précipiter avec Na^2S pour le zinc.)

Les dissolutions aqueuses et dans l'acide sulfurique 66° Bé sont

rouge-bordeaux. Les dissolutions aqueuses abandonnent au coton tanné la matière colorante très puissante formant des teintures rouge-violacé. Au repassage elles virent au bleu, mais elles reprennent après refroidissement le ton initial. La nuance est sensiblement plus bleue que celle produite par la pyronine dont la formation était théoriquement possible. Les propriétés du colorant ressemblent tellement à celles des pyronines en général et à la 3.6-diaminosélénopyronine (Ehrlich et Bauer, *D. ch. G.*, t. **47**, p. 1873) en particulier, qu'il n'y a pas lieu d'hésiter pour le considérer comme dérivé alcoylé. Le caractère de sélénopyronine trouve, entre autre, son expression dans la constatation que, contrairement aux pyronines et thiopyronines, les dissolutions rouges dans l'eau et dans l'acide sulfurique 66° Bé sont sans fluorescence.

Le mode de préparation est le suivant :

5 gr. de sélénite de sodium sont dissous dans un entonnoir à robinet avec quelques cc. d'eau; on y ajoute 80 cc. d'acide sulfurique monohydraté et remue bien afin de provoquer une très fine cristallisation. On place 150 cc. d'acide sulfurique à 25 0/0 SO^3 dans un gobelet en porcelaine muni d'un agitateur et maintenu à la température ambiante par un bain approprié. On introduit, goutte par goutte, le mélange d'acide sélénieux et d'acide sulfurique dans l'acide fumant et ajoute simultanément par petites portions 25 gr. de tétraméthyldiaminodiphénylméthane finement divisé et bien sec de manière à maintenir toujours un fort excès de dérivé méthanique. Cette précaution favorise les rendements. Le mélange est abandonné à lui-même pendant 1 h. 1/2. Dès la première addition du méthane, l'acide sulfurique se colore en rouge avec une fluorescence jaune. Il y a dégagement d'acide sulfureux. La température ne doit pas dépasser 35°. Toute l'opération dure 3 à 4 h. avant de verser sur de la glace. Cette dissolution est portée au bouillon. La coloration rouge devient sensiblement plus bleue. On filtre d'un léger dépôt de sélénium métallique rouge et additionne le filtrat d'une solution de chlorure de zinc à 54° Bé, jusqu'à ce que la surface du liquide présente un reflet métallique. Le colorant se dépose à l'état cristallisé et au bout de 48 h. on le filtre pour le purifier d'abord par dissolution dans l'eau et ensuite par reprécipitation par addition prudente de chlorure de zinc. Les eaux-mères sont bleues. Elles renferment du tétraméthydiaminobenzhydrol facilement identifiable par teinture et du tétraméthyldiaminodiphénylméthane qui se sépare sous forme de sel double avec $ZnCl^2$ après filtration du colorant. Le produit destiné à l'analyse a été recristallisé de l'acide chlorhydrique concentré.

Le rendement est de 8 gr., ce qui fait par rapport au composé sélénié 50 0/0 de la théorie.

Après séchage à 100-105°, les dosages d'azote donnèrent :

Pour $0^{gr},2674$; $13^{cc},1$ N^2; $t = 14°$; pr. 744 mm. = 5.64 0/0

Théorie 5.58 0/0 pour $C^{17}N^2H^{19}SeCl^2,ZnCl^2$

de sélénium (d'après Bauer, D. *ch. G.*, t. **48**, p. 507) :

$0^{gr},2340$	$0^{gr},0369$ Se : 15.77 0/0	théorie 15.77
$0^{gr},2106$	$0^{gr},0315$ Se : 14.91 0/0	

Le colorant se dissout dans l'acide sulfurique conc. en rouge-bordeaux et sans fluorescence. En diluant avec de l'eau, le ton devient plus bleu. L'acide sulfurique fumant à 25 0/0 SO^3 donne des solutions rouge-brun avec une fluorescence jaune, qui est particulièrement apparente en superposant prudemment une couche d'eau.

En diluant avec de l'eau le colorant est partiellement précipité.

La soude caustique précipite une base rouge-bleu, qui se dissout dans l'éther avec une coloration rouge-pâle et une fluorescence jaune. Cette dissolution éthérée passe en jaune après quelque temps et perd sa fluorescence. Elle cède le colorant qui reprend sa couleur rouge au contact avec des acides p. ex. l'acide acétique.

L'ammoniac agit d'une manière analogue. La base passe immédiatement en jaune dans l'éther. A l'abri de l'acide carbonique de l'air, l'éther évaporé cède une masse jaunâtre amorphe de P. F. 115°.

La solubilité de la base dans l'éther permet de présumer une désalcoylation telle qu'elle se présente dans le cas des triphénylméthanes et thiazines.

Le colorant forme des iodures et nitrates peu solubles, des bichromates insolubles.

(École supérieure de chimie de Mulhouse).

N° 68. — Identification rapide des deux éléments ioniques du sulfate de baryum ; par M. G. DENIGÈS.

(25.5.1920).

Nous avons montré, dans un travail antérieur (1), que l'azotate mercurique, employé dans certaines conditions, permettait d'iden-

(1) G. Denigès. Caractérisation rapide de l'ion sulfurique dans les sulfates insolubles. Application à l'identification de cet ion en général. (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **23**, p. 36, 1918).

tifier sous forme de turbith (le plus souvent cristallisé d'emblée et facilement reconnaissable à sa couleur et à son aspect au microscope), l'ion sulfurique des sulfates insolubles. La réaction, facilement obtenue avec les sulfates de calcium, de strontium, de mercurosum et de plomb, est plus laborieusement réalisée et toujours plus incomplète avec le sulfate de baryum. De plus, l'identification certaine et rapide de l'ion métallique de ce sel restait encore un problème de chimie analytique non résolu.

En appliquant la transformation en iodate cristallisé que nous avons signalée (1) comme si aisée pour les sels de la série calcique et en y joignant une modification très simple au procédé de réduction en sulfure du sulfate barytique, nous avons pu, en un espace de temps extrêmement court et avec la plus complète certitude, caractériser les deux éléments ioniques de ce sel même employé en quantité extrêmement faible (des fractions de milligramme).

La technique utilisée, dans ce but, est la suivante : l'extrémité d'un fil de platine est légèrement mouillée d'eau, puis mise en contact avec le produit essayé (2) finement pulvérisé de façon à en retenir quelques parcelles par adhésion. On la porte, aussitôt après, vers le tiers ou le quart supérieur — et au centre de cette région — de la flamme d'une lampe à alcool qui, à l'encontre de celle des brûleurs à gaz, ne renferme pas de soufre. Cette zone est fortement réductrice : en moins d'une demi-minute, une réduction suffisante du sulfate y est obtenue (3). Ce point atteint on place, sur une lame de verre porte-objet, une gouttelette (ne dépassant pas 3 à 5 millimètres de diamètre) d'une solution aqueuse à 1 0/0 de nitroprussiate de sodium et on y apporte l'extrémité du fil de platine revêtue du sel de baryum devenu, au moins partiellement, sulfure.

Immédiatement, les parcelles ainsi transformées prennent une coloration violette qui se communique à la gouttelette, en même temps que le sulfure de baryum y diffuse : c'est l'indice que la réduction du sulfate a été suffisante et la certitude de la présence de l'ion SO^4 dans le produit essayé.

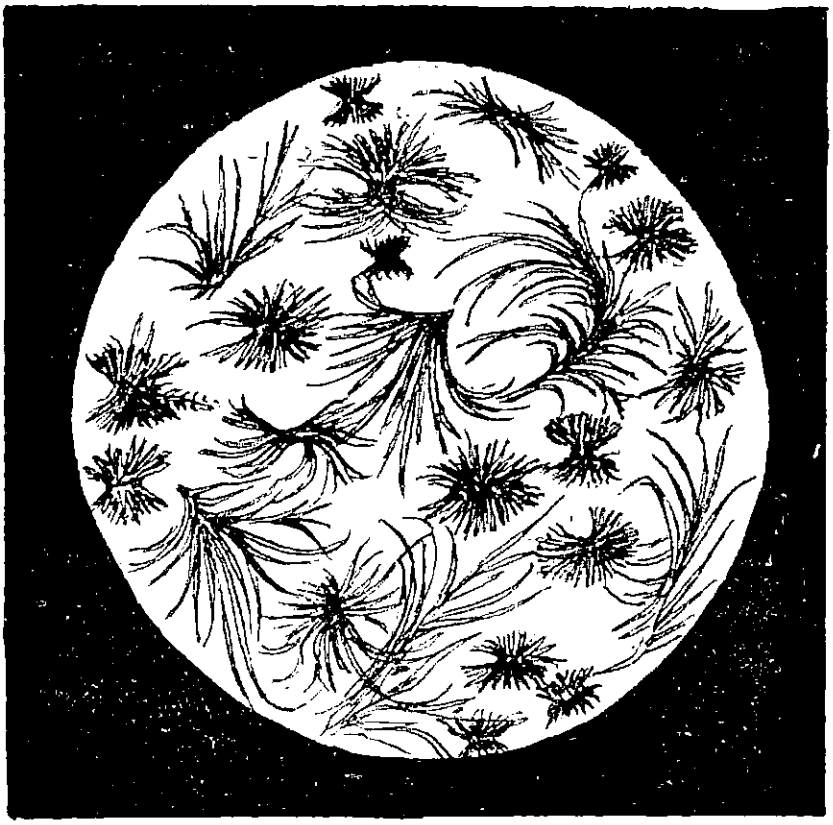
(1) G. Denigès. L'acide iodique réactif microchimique des combinaisons solubles et insolubles du calcium, du strontium et du baryum. (*C. R.*, t. **170**, 26 avril 1920, p. 996).

(2) Si le sulfate de baryum à identifier est sous forme d'un précipité plus ou moins humide, on en prélève, pour l'essai, une très petite quantité avec l'extrémité non mouillée du fil de platine.

(3) Le sulfate de strontium y est moins facilement réduit que celui de strontium et celui de calcium n'y subit pour ainsi dire pas de réduction en sulfure. Nous reviendrons ultérieurement sur le cas de ce dernier sel.

On achève de répartir la totalité ou au moins la majeure partie des granulations adhérentes au fil de platine dans la gouttelette de nitroprussiate et on les y écrase avec le bout arrondi d'une fine baguette de verre. On met alors en contact, par l'un des bords, le liquide de la lamelle avec une toute petite gouttelette d'une solution aqueuse d'acide iodique au dixième (1).

A la zone de contact apparaît un trouble apparent et si, sans couvrir d'une lamelle, on examine la préparation à ce niveau et même à son pourtour, à un grossissement moyen, on observe aussitôt des cristaux aiguillés, fasciculés, fréquemment flexueux d'iodate de baryum (voir la fig.).



Cristaux d'iodate de baryum.

On peut encore apporter l'extrémité du fil de platine chargée du sulfure de baryum — et dès la réduction du sulfate obtenue — dans une gouttelette d'eau déposée sur une surface d'argent métallique (pièce de monnaie, par exemple, dégraissée par friction préalable avec du carbonate de chaux et de l'eau). En y remuant

(1) Cette solution sera conservée dans un flacon intérieurement enduit de paraffine pour empêcher la formation de cristaux d'iodate de calcium pouvant se former, à la longue, aux dépens de la chaux des éléments du verre.

le bout du fil, pour faciliter la diffusion du sulfure de baryum, on observe bien vite une tache brune de sulfure d'argent sur le métal et on perçoit, le plus souvent, une odeur d'hydrogène sulfuré en mettant le nez près de la préparation. Cela fait, on mouille une toute petite surface de verre avec le liquide de la surface brunie et on met comme plus haut, à son contact, une gouttelette de réactif iodique pour obtenir les cristaux d'iodate barytique.

Enfin, si l'on ne veut pas, en même temps que le baryum, caractériser l'ion SO^4 (1), on peut se contenter de répartir le produit sulfuré, adhérent sur le fil de platine, dans une gouttelette d'eau distillée et, après diffusion suffisante et au besoin broyage avec une baguette de verre, on y apporte l'acide iodique, toujours dans les mêmes conditions.

Dans ce cas — la présence d'éléments sulfurés étrangers au sulfate à réduire n'étant plus à redouter — on peut se servir d'une flamme de brûleur à gaz.

Contrairement à ce que nous pensions d'abord, la flamme non éclairante (qui agit par son oxyde de carbone) est beaucoup plus active que la flamme éclairante à la condition qu'on l'utilise dans son tiers ou son quart supérieur.

La seule différence que son emploi présente, avec celui de l'alcool, est qu'avec le gaz la température est assez élevée pour fondre partiellement le produit de la réduction et le rendre très adhérent au fil de platine, de telle sorte que sa diffusion dans l'eau est plus lente que lorsqu'on se sert d'alcool et sa séparation du platine plus difficile.

Ajoutons que, dans ces essais, on peut remplacer le fil de platine par les fils Rinc-2, des aciéries d'Imphy, alliage de fer très résistant aux actions chimiques et infiniment moins coûteux que le platine.

Un simple fil de fer non galvanisé, voire l'extrémité d'un agitateur de verre, peut même, à la rigueur, servir de support au sulfate de baryum pour le réduire dans la flamme d'une lampe à alcool à fin d'identification ultérieure du métal de ce sel.

Enfin, bien que notablement moins sensible que l'acide iodique,

(1) Ce qui pourrait encore se faire, sur le sulfate réduit, avec tout autre réactif spécifique de HS^2 : plombite de soude, chlorure ferrique glycériné sodique, émétique, chlorure stanneux, etc., et surtout en formant de la thionine ou du bleu de méthylène suivant les procédés si sensibles de E. Fischer.

mais employée comme lui, une solution ammoniacale d'acide cyanurique ainsi préparée :

Acide cyanurique.....	0gr,50
Ammoniaque.....	5 cc.
Eau.....	25 cc.

Chauffer jusqu'à dissolution.

donne des cristaux formés de prismes courts et minces, le plus souvent groupés en gerbes, de cyanurate de baryum, avec le sulfure barytique provenant de la réduction du sulfate et constitue un autre réactif d'identification du baryum.

N° 69. — De la technique du dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate de baryum ; par M. S. POSTERNAK.

(27.3.1920).

La méthode de dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate de baryum, étudiée dans le mémoire précédent *Bull.* (4), t. **27**, p. 507, permet de déterminer pondérablement de faibles quantités de phosphore.

Rapide, facile à exécuter et économique, puisqu'elle ne demande que peu de réactifs, elle présente sur les méthodes courantes des avantages indéniables.

Il me parait utile, pour éviter des tâtonnements à ceux qui voudront l'adopter, d'en préciser la technique et de signaler les causes d'erreurs possibles.

RÉACTIFS.

Solution de molybdate d'ammonium à 10 0/0. — Ce sel contient souvent des quantités sensibles d'acide phosphorique. Pour s'en assurer, on en dissout 1 gr. dans 20 cc. d'eau, on y ajoute 2 gr. de nitrate d'ammonium chim. pur et l'on chauffe à l'ébullition. 10 cc. d'acide azotique à 20 0/0 versés d'un coup dans la solution, ne doivent pas provoquer de trouble jaune, même au bout de 2 heures.

On débarrasse le molybdate d'ammonium des faibles quantités de P^2O^5 qu'il contient par recristallisation dans l'eau ammoniacale.

Liqueur molybdique ordinaire. — Je la prépare à *chaud*, en versant 1 l. d'une solution de molybdate d'ammonium à 15 0/0, chauffée à 90° environ, dans 1 l. d'acide azotique froid de D = 1,2 et en filtrant après plusieurs jours. Les faibles quantités d'acide phos-

phorique contenues dans le molybdate, précipitent dans ces conditions et ne restent pas en solution pendant des mois, comme cela arrive dans les liqueurs molybdiques, préparées à froid.

Solution de sulfate d'ammonium chim. pur à 20 0/0.

Solutions de nitrate d'ammonium à 20 0/0 et à 5 0/0.

Ces sels vendus comme chim. purs sont quelquefois souillés d'acide phosphorique. J'y ai dosé jusqu'à 12 mgr. P^2O^5 par kilo. S'il est nécessaire, on les purifie par recristallisation ou on les prépare, en neutralisant les acides correspondants purs par de l'ammoniaque.

Solution de chlorure de baryum chim. pur à 10 0/0.

Ammoniaque à 10 0/0 environ. Il faut la distiller fraîchement sur un peu de lait de chaux et la conserver, à l'abri de l'acide carbonique de l'air. 5 cc. de cette ammoniaque mélangés avec 10 cc. H^2O et 5 cc. de la solution de chlorure de baryum à 10 0/0 dans un verre de Bohême couvert d'un verre de montre ne doivent pas se troubler en 20 minutes. La présence de l'acide carbonique dans l'ammoniaque fausserait les dosages.

Manipulations.

Précipitation du phosphomolybdate d'ammonium : a) à chaud, en milieu sulfurique. — La solution phosphatée provient le plus souvent d'une attaque à l'acide nitro-sulfurique (acide sulfurique conc., acide nitrique de D = 1,4 àà en volume). Suivant la quantité de P contenue dans la substance attaquée, on s'arrange de façon à avoir plus ou moins d'acide sulfurique, au maximum 5 cc. En chauffant avec une petite flamme, on arrive facilement à incinérer 2 gr. de tissu animal ou végétal anhydre avec 10 cc. de mélange acide, en terminant la combustion suivant la proposition de Gregersen (1), avec de l'acide azotique pur.

On dilue la solution sulfurique avec de l'eau et on la ramène après refroidissement à un volume déterminé, dans un ballon jaugé. On en prend pour le dosage 10 cc. contenant environ 1 cc. H^2SO^4.

S'il s'agit d'une solution phosphatée libre d'acide sulfurique, on en ajoute à chaque prise 1 cc.

Le dosage se fait dans un verre de Bohême de 100 cc. sans bec et sur une quantité de P ne dépassant pas 5 mgr. On chauffe la solution phosphatée avec 10 cc. de sulfate d'ammonium à 20 0/0

(1) *Zeit. f. physiol. Ch.*, 1907, t. 52, p. 452.

jusqu'à l'ébullition. On pose le verre sur quelques doubles de papier, pour en empêcher l'éclatement, et l'on y verse du molybdate d'ammonium à 10 0/0 : 5 cc. lorsque la teneur en P est inférieure à 2 mgr. et 10 cc. à partir de 2 mgr.

Pour avoir un précipité cristallin facilement filtrable, on n'agite qu'au bout de 5 minutes, en frottant les parois du verre avec une baguette. On agite de nouveau après un intervalle de 5 minutes. En procédant ainsi, la précipitation est complète en *un quart d'heure*. Il est loisible de laisser le mélange au repos plus longtemps, si cela convenait à l'opérateur.

b) *A froid, en milieu nitrique.* — La solution phosphatée ne doit pas contenir plus de 5 mgr. P et dépasser le volume de 20 cc. La précipitation se fait, en présence de 10 cc. de nitrate d'ammonium à 20 0/0, par 10 cc. de liqueur molybdique. On agite, en frottant les parois du verre avec une baguette, deux fois : 30 min. et 1 h. après le commencement du dosage. *En deux heures* la précipitation est *quantitative* et il est parfaitement inutile d'attendre des journées entières, comme le préconisent certains auteurs. Il n'y a d'ailleurs aucun inconvénient à laisser le mélange au repos au delà de 2 heures, à condition de travailler à la *t°* de 15° environ.

Filtration et lavage du phosphomolybdate d'ammonium. — On filtre, dans les deux cas précédemment décrits, sur des filtres ronds de 4 cm. de diamètre, découpés dans du papier pour analyses dense. La liqueur est recueillie dans un ballon de 100 cc. bien propre. Si elle est trouble, on la repasse sur le filtre, en ayant soin de mettre en suspension le petit dépôt jaune qui se forme au fond du ballon. S'agit-il d'un précipité faible, on a avantage de le rassembler sur le filtre même, dans le cas contraire, on décante autant que possible, en laissant le gros du précipité dans le verre.

Lorsque le filtre est bien égoutté, on lave avec du nitrate d'ammonium à 5 0/0. C'est l'opération essentielle dont dépendra principalement l'exactitude du dosage. Je mesure pour chaque lavage 7 à 8 cc. de nitrate dans un petit cylindre jaugé et j'arrose soigneusement les parois du verre, sans en omettre la moindre partie. Après avoir mis en suspension le précipité et l'avoir laissé se déposer, je décante le liquide sur le filtre, en le remplissant jusqu'au bord. Cinq lavages suffisent pour débarrasser le précipité du molybdate en excès et aussi du sulfate, dans les dosages en milieu sulfurique.

Dissolution du phosphomolybdate d'ammonium. — Elle s'opère

dans le verre qui a servi pour la précipitation. On commence par dissoudre le précipité entraîné sur le filtre, en remplissant ce dernier d'ammoniaque et en le lavant 4 fois avec de l'eau distillée. L'ammoniaque et l'eau de lavage sont recueillies dans le verre placé au-dessous de l'entonnoir. Pendant la filtration, l'entonnoir et le verre, autant que possible, sont couverts au moyen de verres de montre. Le précipité resté dans le verre est dissous dans le liquide filtré, les particules adhérentes aux parois étant entraînées par un mince filet d'eau. La solution, dont le volume ne dépasse pas 15 à 20 cc., est prête pour être précipitée avec du chlorure de baryum.

Précipitation et filtration du phosphomolybdate de baryum. — On verse dans la solution ammoniacale du chlorure de baryum à 10 0/0 en excès : un minimum de 1 cc. par mgr. P est nécessaire à la précipitation. Pour simplifier, on en prend 2 cc. jusqu'à 2 mgr. P et 5 cc. de 2 à 5 mgr. P. La précipitation du phosphomolybdate de baryum n'est pas instantanée, malgré les apparences ; elle n'est complète qu'au bout d'un quart d'heure et encore à condition d'agiter deux fois avec un intervalle de 5 minutes.

Agiter à deux reprises, avec un intervalle, en frottant les parois du verre, est la règle générale, au cours de ce dosage, pour toute précipitation quantitative en un laps de temps déterminé.

La nécessité de cette manière de procéder ressort nettement, lorsqu'on dose des quantités de P au-dessous de $0^{mgr},2$.

Ni le phosphomolybdate d'ammonium, ni son sel de baryte n'apparaît immédiatement, mais petit à petit après quelques minutes.

La filtration du sel de baryte a lieu au bout d'un quart d'heure sur un filtre sans cendres de $5^{cm}1/2$ de diamètre, en mettant chaque fois en suspension le précipité. On lave rapidement le verre et le filtre à l'eau distillée, à trois reprises. C'est alors seulement qu'on détache le précipité adhérent au verre, sous un peu d'eau, au moyen d'une baguette dont le bout est garni de caoutchouc solidement fixé par une ligature. Pendant la filtration, le verre et l'entonnoir restent couverts de leurs verres de montre.

En un mot, on prend toutes les précautions pour empêcher la formation du carbonate de baryte.

Séchage et calcination du précipité. — On sèche et brûle le filtre contenant le précipité barytique, dans un creuset de platine incliné, avec les précautions d'usage. On pèse après refroidissement. Lorsqu'il s'agit des dosages en séries, on peut faire plusieurs calcinations dans le même creuset, les unes après les

autres, en déterminant chaque fois l'augmentation du poids. Le creuset de platine n'est nullement attaqué au cours de ces opérations.

(Laboratoire privé de l'auteur.)

N° 70. — Addition à la méthode de dosage du mercure dans les composés organiques ; par M. Maurice FRANÇOIS.

(12.5.1920)

En étudiant les conditions pratiques d'un dosage du mercure en présence des corps gras, j'ai observé qu'un mélange d'alcool, d'éther et d'acide chlorhydrique était très favorable et que ce mélange permettait également bien la décomposition des composés organiques par le zinc en limaille avec dépôt de tout le mercure sur le zinc. L'emploi de ce mélange permet d'éviter tout chauffage pendant la réaction et rend la technique d'une très grande simplicité.

Si l'on veut donc bien se reporter à mon mémoire (1) qui reste vrai et exact dans son ensemble, on remplacera la technique donnée p. 281, de la 7e à la 29e ligne, par le texte suivant.

Tarer une fiole conique de 125 cc. environ, y introduire une prise d'essai du composé organique pulvérisé et séché, voisine de 0gr,500 et en déterminer le poids. Sur la prise d'essai, verser successivement 30 cc. d'éther à 65°, 10 cc. d'alcool à 95° et 1 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter aussitôt 1 gr. de zinc pur en limaille, agiter une seule fois par un mouvement circulaire et laisser au repos pendant 30 minutes. Après ce temps, faire une seconde addition de 1 gr. de zinc et une nouvelle agitation suivie d'un repos de 30 minutes ; ce temps écoulé, faire la troisième addition de zinc.

Abandonner à froid 24 heures.

A ce point, tout le mercure étant fixé sur le zinc..., etc.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Remarques sur la constitution de l'atome et les propriétés des spectres de bandes ; H. DESLANDRES (*C. R.*, t. **169**, p. 1365 ; 12.1919). — En se basant sur un mémoire de Coblentz, sur le

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **27**, p. 278.

spectre d'émission de N dans l'infra rouge, et sur la détermination du spectre du C dans l'ultra-violet extrême, l'auteur a repris l'étude du tableau des fréquences dans les spectres de bande de N et C. Il en déduit une vérification de la loi d'après laquelle les fréquences des bandes maxima sont les multiples d'une même fréquence infra-rouge. R. FABRE.

Perfectionnements apportés à la production industrielle des oxydes d'azote dans les fours à arcs; F. GROS (*C. R.*, t. **170**, p. 811; 3.1920). — Pour accroître le rend^t en NO^3H par kwatt-heure, l'auteur met en évidence l'action défavorable de l'humidité de l'air, et propose l'emploi de O ou de mélange titrés de O et N secs. Il obtient ainsi un rend^t de 90 gr. NO^3H par kwatt-heure, au lieu de 60 gr. On peut récupérer en outre NO^2 par refroidissement à basse T et transformer directement NO^2 en NO^3H de toutes concentrations. R. FABRE.

Sur l'étude des réactions de la métallurgie du zinc; M. LEMARCHAND (*C. R.*, t. **170**, p. 805; 3.1920). — ZnO est réduit directement par C, sans l'intermédiaire de CO, puisque la réaction se déclanche dans N pur. La quantité de C qui entre en jeu, étant intermédiaire entre celles nécessaires à l'accomplissement des 2 réactions possibles :

$$ZnO + C = Zn + CO$$
$$2ZnO + C = 2Zn + CO^2$$

il faut admettre, soit qu'une partie de ZuO a échappé, par volatilisation à haute T, à la réduction, soit que la réduction de ZnO par CO se fait à une vitesse > que celle de la réduction de CO^2 par C; cette dernière hypothèse paraît possible, car la réaction : $ZnO + CO = Zn + CO^2$, débute vers 350°, tandis que : $CO^2 + C = 2CO$, se déclanche à 400°; en outre la tension de vapeur de ZnO est bien > que celle de C à T égales. R. FABRE.

Sur les alliages de cuivre, de zinc et de nickel; L. GUILLET (*C. R.*, t. **170**, p. 460; 2.1920). — Les laitons au nickel, dans lesquels la teneur en cuivre peut tomber à 40 0/0, et le pourcentage en Ni atteindre 15 0/0, présentent un intérêt tout à fait remarquable par leurs propriétés mécaniques (charge de rupture variant de 45 à 75 kgr., avec des allongements de 45 à 18 0/0), leur couleur allant du jaune pâle au blanc, leur inoxydabilité comparable à celle des maillechorts et leur grande facilité de forgeage à T élevée. R. FABRE.

Sur quelques combinaisons du zirconium et sur l'hydrolyse de ses sels; **Ed. CHAUVENET** (*Ann. de Chim.* (9), **t. 13**, p. 59-87; 1.2.1920). — Voir *Bull.* (4), **t. 23**, p. 47 et t. **25**, p. 126 et 486.

R. FABRE.

Action de l'eau sur le sulfure d'éthyle dichloré; **Ch. BOULIN** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **170**, p. 845; 4.1920). — Une goutte de sulfure d'éthyle dichloré disparait à la longue dans H^2O en raison de sa solubilité et de sa déc. d'après la réaction :

$$S(CH^2\text{-}CH^2Cl)^2 + H^2O \rightarrow S(CH^2\text{-}CH^2OH)^2 + 2HCl$$

Le thiodiglycol formé est isolé par neutralisation et conc. sous P réd.; rend^t de 95 0/0. *Solubilité dans H^2O froide :* en faisant la part des 2 actions précédentes par acidimétrie, immédiate et après 24 heures, de la couche aqueuse, on obtient une solub. de $0^{gr},480/00$. *Action d'H^2O chaude :* la quantité de sulfure détruite varie avec la quantité d'H^2O ajoutée. *Action de l'eau acidifiée ou alcalinisée :* les ac. étendus, NH^3, et surtout KOH exercent une influence retardatrice sur la déc. Les alcalins agissent par la form. de chlorures, agents inhibiteurs. *Action d'H^2O en prés. de thiodiglycol :* l'add. de ce corps favorise la sol. du sulfure, mais à une certaine dose, il en retarde la destruction. Pour doser Cl, la méthode de Charpentier-Volhard donne des résultats satisfaisants. R. FABRE.

Contribution à l'étude des chloroformiates de méthyle chlorés; **A. KLING, D. FLORENTIN, A. LASSIEUR** et **R. SCHMUTZ** (*Ann. de Chim.* (9), t. **13**, p. 44-59; 1.2.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 97.

R. FABRE.

Préparation du chlorure et du bromure de méthyle à partir du sulfate diméthylique; **Ch. BOULIN** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **170**, p. 595; 3.1920). — L'action de HCl à 16° B^e sur $SO^4(CH^3)^2$ constitue une prép. commode de CH^3Cl pur; l'action d'une sol. conc. de bromure alcalin, légèrement acidifiée par SO^4H^2, sur $SO^4(CH^3)^2$, constitue aussi une prép. avantageuse de CH^3Br. Le rend^t dans ces 2 cas est de 90 0/0 de la théorie. R. FABRE.

Sur la combustion sulfochromique des éthers méthyliques; **J. GUYOT** et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **170**, p. 514; 3.1920). — La combustion sulfochromique (méth. de Cross et Bevan) des éthers méthyliques se fait par l'intermédiaire de $SO^2{<}^{OH}_{OCH^3}$, résultant

de la réaction d'équilibre de SO^4H^2 sur l'éther d'après l'équation :

$$R\text{-}COOCH^3 + SO^4H^2 = R\text{-}CO^2H + SO^2\begin{cases}OH\\OCH^3\end{cases}$$

On retrouve dans tous les éthers méthyliques et éthyliques la différence de vitesse de combustion des méthyl- et éthyl-sulfates, et, d'autre part, la différ. de vitesse de combustion des ac. libres.

R. FABRE.

Préparation des acides aliphatiques par oxydation catalytique des alcools primaires; A. MAILHE et F. de GODON (*C. R.*, t. **170**, p. 517; 3.1920). — Les ac. aliphatiques peuvent être obtenus par oxydation catalytique, par l'air, des alcools primaires, au contact de Cu divisé à 260-270°. Il se forme toujours simultanément une dose importante d'aldéhyde provenant d'une part d'une oxydation ménagée de l'alcool mis en œuvre, et, d'autre part, de la déc. catalytique de celui-ci en H et aldéhyde, dont la quantité condensée est d'autant plus grande qu'elle est moins volatile. Pour 100 gr. C^2H^6O, on obtient 10 gr. $C^2H^4O^2$ et 11 cc. C^2H^4O; pour les homologues supérieurs, les rend^{ts} sont sensiblement les mêmes.

R. FABRE.

Nouvelle méthode de formation des nitriles par catalyse; A. MAILHE (*C. R.*, t. **170**, p. 813; 3.1920). — On peut facilement passer des éthers-sels aryliques ou aliphatiques aux nitriles corresp., en les catalysant en présence d'une amine primaire, à 480-500°, sur Al^2O^3, d'après l'équation :

$$RCO^2C^2H^5 + C^nH^{2n+1}NH^2 = C^2H^5OH + RCN + H^2O + C^nH^{2n}$$

Action de $C^6H^5CO^2CH^3$, de $CH^3.C^6H^4.CO^2CH^3$, et du valérate d'amyle sur $C^2H^5NH^2$, et du benzoate et de l'isobutyrate de CH^3 sur l'amylamine.

R. FABRE.

Constitution du primevérose de la primevérine et de la primnlavérine; A. GORIS et VISCHNIAC (*Bull. Sc. Pharmacol.*, t. **27**, p. 67-70; 2.1920). — Voir *Bull. Soc. Chim.* (4), 1920, t. **27**, p. 262.

H. COUSIN.

Sur la dissociation du carbamate d'ammoniaque; C. MATIGNON et M. FRÉJACQUES (*C. R.*, t. **170**, p. 462; 2.1920). — Le carbamate, prép. par action de CO^2 sur NH^3 desséchés, est

placé dans un cylindre vertical, terminé par un manomètre à air comprimé; ce sel repose sur Hg qui va du fond du récipient jusqu'à la branche manométrique horizontale. P est mesurée, en fin d'expérience, par l'étude des V d'air contenus dans le manomètre au début et à l'équilibre. La P de dissociation qui est de 6 atm. à 100°, est de $39^{atm},4$ à 150°. R. FABRE.

Synthèse d'acide par l'action des anhydrides d'acides sur des alcools à noyau pyranique. Remplacement de l'oxhydrile par les radicaux éthyloïque, $-CH^2OH$ ou alcoyléthyloïqne, $-CH<^{CO^2H}_{R}$; R. FOSSE (*Ann. de Chim.* (9), t. **13**, p. 87-105; 1.2.1920). — L'anhydride acétique produit avec les alcools pyraniques, dinaphtopyranol, $CHOH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O$, et diphénopyranol, $CHOH<^{C^6H^4}_{C^6H^4}>O$, une réaction spéciale. Au lieu de donner des éthers ces 2 alc. se transf. en ac. tels que l'ac. dinaphtopyrylacétique, $CO^2H-CH^2-CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O$. On constate le parallélisme des propr. des pyranols et des aldéhydes, qui fournissent, dans les mêmes cond., la condensation de Perkin. Les anhydrides propionique, isobutyrique, isovalérique, donnent des ac. par le même mécanisme. L'atome d'H appartient au C voisin du carboxyle :

$$\begin{array}{l} R-CH-H \\ \quad\;\; | \\ \quad CO-O-CO-CH^2-R \end{array} + HO-CH<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>O$$

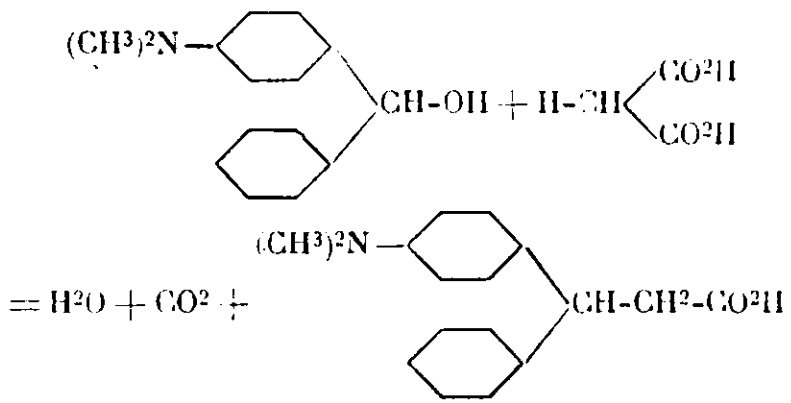
$$= \begin{array}{l} R-CH-CH<^{C^{15}H^6}_{C^{10}H^6}>O \\ \quad\;\; | \\ \quad CO^2H \end{array} + R-CH^2-CO^2H$$

Ac. dinaphtopyrylacétique, $O<^{C^{10}H^6}_{C^{10}H^6}>CH-CH^2-CO^2H$, obtenu par éb. à reflux, 1 heure, de l'anhydride acétique sur le dinaphtopyranol; crist. incol. (C^6H^6) F. 194°, dont les sels de Na, Ba, Ca et Ag ont été prép. *Ac. dinaphtopyryl-α-propionique*, crist. incol. (C^6H^6) F. 197°. *Ac. dinaphtopyryl-α-isobutyrique*, crist. incol. ($C^2H^4O^2$) F. 221°. *Ac. dinaphtopyryl-α-isovalérique* crist. incol. ($C^2H^4O^2$), F. 208-210° (déc.). *Ac. dinaphtopyrylsuccinique*, crist. incol., retenant $C^2H^4O^2$ de cristallisation. F. 225-230° (déc.). *Ac. xanthylacétique*, prép. comme les dér. du dinaphtopyranol, aig.

incol., peu sol. H^2O, sol. C^2H^6O, $C^2H^4O^2$ b^t. F. 155-156°. *Ac. xanthyl-α-isovalérique*, crist. incol. (C^6H^6 + $C^2H^4O^2$), F. 147-150°.

R. FABRE.

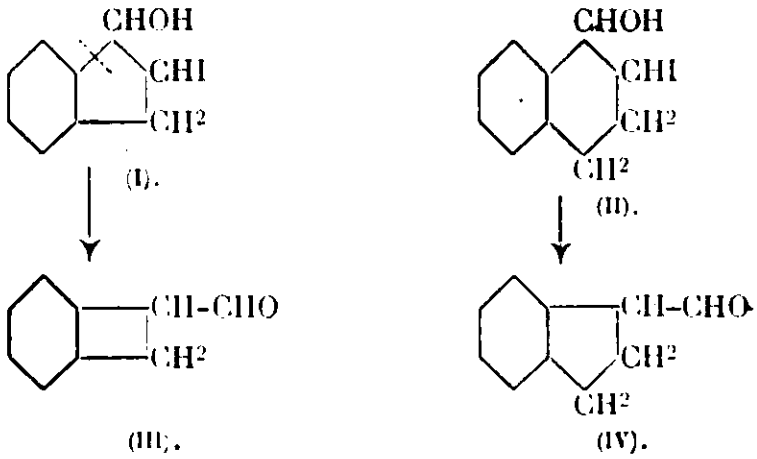
Synthèse d'acides monobasiques par l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols substitués. Remplacement de l'OH par le radical éthylique -CH^2CO^2H; R. FOSSE (*Ann. de Chim.* (9), t. 13, p. 105-120; 1.2.1920). — L'OH des benzhydrols substitués par (CH^3O), $\left(CH^2<^{O-}_{O-}\right)$, ($(CH^3)^2$=N.), peut aisément être remplacé par (-CH^2CO^2H); mais traités par l'ac. malonique, ils perdent, sous l'influence de la chaleur, 1 H^2O et 1 CO^2, et produisent une nouvelle série d'ac. propioniques bisubstitués en β par 2 radicaux aromatiques :



Cette réaction se rapproche de la réaction de Claisen des aldéhydes sur l'ac. maloniques qui conduit à des comp. non sat. *Ac. p-méthoxyphényl phényl-β.β-propionique.* Le *p*-méthoxybenzhydrol mélangé de 2 p. ac. malonique est chauffé à 115-120°. On ppte par C^6H^6 + ligroïne, crist. F. 121°,5-122°5, transf. en sel d'Ag. *Ac. p-méthoxyphényl-α-naphtyl-β.β-propionique*, aig. blanches (C^6H^6 + ligroïne), F. 116-117°, identifié par son sel d'Ag et son amide *p*-toluique, F. 176-177°. *Ac. méthylènedioxy-3.4-diphényl-β.β-propionique*, crist. floc. (C^6H^6), F. 155-156°, sel d'Ag, ppté blanc floconneux. *Ac. méthylènedioxy-3.4-phényl-α-naphtyl-β.β-propionique*, crist. blancs (C^6H^6 + C^2H^6O), F. 205°. Sel d'Ag. *Ac. méthylène-dioxy-3.4-phényl-p-tolyl-β.β-propionique*, crist. (C^6H^6) F. 161°, sel d'Ag. *Ac. p-diméthylaminophényl-β.β-propionique*, crist. blancs F. 184-185° (C^6H^6). Sel d'Ag. *Ac. p-diméthylaminophényl-α-naphtyl-β.β-propionique*, crist. floc. blancs, F. 183-185°. Sels d'Ag, de Pb et de Ca. *Ac. tétraméthyldiaminodiphényl-β.β-propionique*, crist. incol. (toluène b^t + $C^2H^4O^2$), F. 222-230°. Sels de K et d'Ag.

R. FABRE.

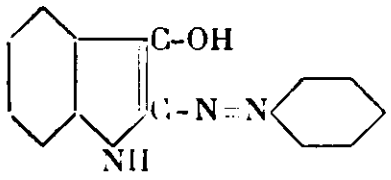
Transposition phénylique dans la séria tétrahydronaphtalénique; **M. TIFFENEAU** et **A. ORÉKHOFF** (*C. R.*, t. **170**, p. **465**; 2.1920). — La transposition phénylique n'a jusqu'ici été réalisée qu'avec des comp. aromatiques à chaîne ouverte. Les auteurs ont étudié le cas de dér. dont la chaîne latérale, siège de la réaction, vient se fermer sur le noyau aromatique migrateur, par exemple, les dér. de l'indène et de l'α-dihydronaphtalène; les iodhydrines de ces corps, traité par NO^3Ag se conduisent différemment. L'iodhydrine dér. de l'α.β-dihydronaphtaline (II) conduit ainsi à l'*aldéhyde α-hydrindène-carbonique* (IV) $Eb_{30} = 135°$; $D_0 = 1,095$; F. 167°; oxime, F. 104°. Son isomère, l'iodhydrine du β.β-glycol-tétrahydronaphtalénique, n'est sujet par cette méthode à aucune transposition; il en est de même de l'iodhydrine du glycol hydrindénique (I) qui ne donne ainsi aucun aldéhyde du type (III).



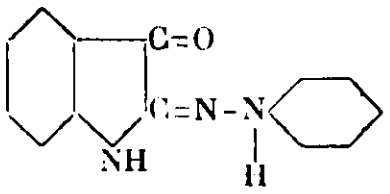
R. FABRE.

Sur les azoïques de l'indoxyle; **J. MARTINET** et **O. DORNIER** (*C. R.*, t. **170**, p. 592; 3.1920). — Ces azoïques sont prép. en versant dans un mél. de glace et de fondue d'indoxyle, neutralisée par SO^4H^2, la quantité corresp. de comp. diazoïque. Il se forme rapidement un ppté rouge bleuâtre qui crist. dans les solv. org. usuels. Les auteurs ont prép. ainsi : *Benzène-azo-indoxyle*, F. vers 240°; *méthyl-2-benzène-azo-indoxyle*, F. vers 249°; *méthyl-3-benzène-azo-indoxyle*, F. vers 232°; *méthyl-4-benzène-azo-indoxyle*, F. vers 256°; *diméthyl-2.4-benzène-azo-indoxyle*, F. vers 244°; *triméthyl-2.3.5-benzène-azo-indoxyle*, F. vers 245°; *α-naphtalène-azo-indoxyle*, F. vers 202°; *β-naphtalène-azo-indoxyle*, F. vers 220°. Les F. sont peu nets et sont accompagnés de déc. Ces comp. sont peu sol. alcalis dil., d'où CO^2 les ppte; ils pptent par H^2O de leurs sol. $C^2H^4O^2$ et teignent sous cet état la laine et la soie, en nuances de plus en plus profondes, quand P. M. augmente.

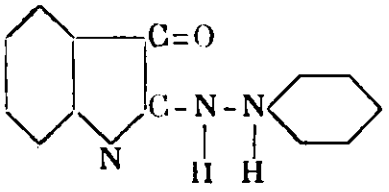
Par réd. par l'hydrosulfite, en sol. alcaline, le 1er terme de la série donne $C^6H^5NH^2$, NH^3 et de l'indirubine comme produit de réoxydation. Au point de vue de leur constitution, on peut leur attribuer la formule azoïque (I), la formule phénylhydrazinique (II) ou la formule hydrazinique (III). La coloration des prod. obtenus permet



(I).



(II).



(III).

d'admettre la form. (III), car la couleur observée ressemble à celle de l'anilide de l'isatine en sol. C^6H^6, de couleur rouge violacé, et dont la const. est analogue à (III); mais la form. (I) explique seule les propriétés phénoliques de ces comp. : leur sol. dans NaOH et leur pptation par CO^2 de ces sol. R. FABRE.

Sur un nouveau glucoside hydrolysable par l'émulsine; la scabiosine; Em. BOURQUELOT et **M. BRIDEL** (*C. R.*, t. **170**, p. 486; 3.1920 et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 242; 3.1920). — La racine fraiche du Scabiosa succisa, traitée par la méthode biochimique des auteurs, fournit un glucoside, très amer, la *scabiosine*, hydrolysable par l'émulsine, avec form. de glucose et d'un produit jaunâtre, insol. H^2O; ce glucoside est sans action sensible sur la liq. de Fehling; $\alpha_D = -106°,52$.

R. FABRE.

Synthèse biochimique des disaccharides : glucobioses, galactobioses; Em. BOURQUELOT (*Ann. de Chim.* (9), t. **13**, p. 5-44; 1.2.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **15**, p. 128, 216, 440; t. **21**, p. 71-228, et t. **27**, p. 18. R. FABRE.

Recherche et caractérisation du glucose dans les végétaux par un procédé biochimique nouveau; Em. BOURQUELOT et **M. BRIDEL** (*C. R.*, t. **170**, p. 631; 3.1920). — Procédé basé sur une réaction appartenant exclusivement au glucose : la glucosidi-

fication de l'alcool par l'action synthétisante de l'émulsine, dans des cond. déterminées; la rotation de la sol. se déplace vers la gauche d'autant plus que le glucoside β formé est toujours lévogyre. Celui-ci peut d'ailleurs être isolé par l'éther acétique et identifié. Les auteurs se sont assurés que le glucose seul peut s'unir à CH^3OH sous l'action de l'émulsine et la présence d'autres sucres (mannose, lévulose, arabinose) n'amène pas de changement à la réaction. Cette méthode a été appliquée aux baies de genièvre et au Loroglossum hircinum. R. FABRE.

Sur l'arsenic normal des tissus vivants et les traces d'iode trouvées dans l'air et dans les eaux. Quelques rectifications nécessaires; A. GAUTIER (*C. R.*, t. **170**, p. 261; 2.1920).

Sur l'absorption du calcium par les racines des plantes et ses propriétés antitoxiques vis-à-vis du cuivre; L. MAQUENNE et E. DEMOUSSY (*C. R.*, t. **170**, p. 420; 2.1920). — Ca joue au cours du développement des jeunes plantes un rôle prépondérant; il représente, en outre, un des meilleurs antidotes de Cu pour les végétaux. L'absorption de Ca à l'état de SO^4Ca, par les plantes en voie de germination est très rapide et l'action favorisante de ce métal ne s'exerce pas au-delà d'une certaine limite. Ca, même en excès, ne s'oppose pas à l'absorption de Cu par les racines, ni à sa diffusion dans les organes aériens; d'autre part, la présence de Cu n'empêche pas l'assimilation de Ca. L'action antitoxique de Ca est d'ordre physiologique; ce métal, en favorisant l'évolution de la plante, lui donne une plus grande vigueur, et, en particulier, augmente le vol. dans lequel s'exerce la diffusion de Cu, empêchant ainsi toute accumulation de ce dernier. Les effets contraires de ces 2 métaux ne se compensent pas parfaitement, et l'influence nocive de Cu se fait encore sentir en présence de son antidote. D'ailleurs, à cause des propr. absorbantes de la terre, l'eau qui alimente la végétation est plus pauvre en Cu que les solutions utilisées dans ces expériences; c'est pourquoi les plantes de grande culture se développent normalement même en terrain pauvre en CaO. R. FABRE.

Contribution à l'étude de la laminarine du Laminaria flexicaulis; Z. GRUZEWSKA (*C. R.*, t. **170**, p. 521; 3.1920). — La laminarine est un polysaccharide, sol. H^2O froide, non réducteur, et n'agissant pas sur l. $\alpha_D = -17°,2$. Elle possède une notable résistance aux ac. et alcalis. Elle diffère donc des dextrines. Sa

digestibilité par les diastases végétales lui donne la signification d'une substance de réserve dans les algues marines.

R. FABRE.

Sur l'inversion du saccharose dans le suc d'orange; G. ANDRÉ (*C. R.*, t. **170**, p. 292; 2.1920).

Recherches de l'invertine dans le miel pur d'abeilles; A. CAILLAS (*C. R.*, t. **170**, p. 589; 3.1920). — La recherche a été effectuée par la méthode de prép. des diastases de Payen et Persoz, par pptation par l'alcool et caractérisation de l'invertine. Elle a été positive et la présence de ce ferment permet d'expliquer pourquoi 2 analyses de miel, faites à intervalles un peu éloignés, ne donnent pas les mêmes résultats quant à la teneur en sucres.

R. FABRE.

Les sulfocyanates normaux de l'organisme; Dr L. CHELLE (*Bull. de la Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 20-54; 1.1920). — L'auteur fait d'abord l'historique de la question de l'acide sulfocyanique normal chez l'homme et les animaux. Il passe ensuite en revue les différents procédés de dosage proposés pour l'évaluation de la proportion des sulfocyanates existant dans la salive ou l'urine. Puis vient l'exposé des recherches de l'auteur sur les sulfocyanates normaux (salive, urine, sang, suc gastrique, suc pancréatique, lait). Dans tous les cas l'acide sulfocyanique a été dosé au moyen de la méthode donnée par l'auteur (Voir *Bull. de la Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1919, p. 150). La question des sulfocyanates normaux a du reste la plus grande importance au point de vue toxicologique, puisque les recherches de M. Chelle ont montré qu'au cours des putréfactions cadavériques, l'acide cyanhydrique se transformait en acide sulfocyanique. Un index bibliographique termine ce travail.

H. COUSIN.

Sur les variations de l'acidité du suc gastrique; BARTHE et MALGOYRE (*Bull. de la Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 54-57; 1.1920). — L'acidité du suc gastrique doit être déterminée de suite dans le but d'éviter des variations qui se traduisent tantôt par une diminution, tantôt par une augmentation de l'acidité. L'augmentation, qui est le cas le plus général, n'atteint pas les valeurs indiquées par le Dr Maurin (Répertoire de Pharmacie, 10 janvier 1919).

H. COUSIN.

La quasi-fixité de l'extrait dégraissé du lait chez un animal pendant plusieurs mois consécutifs; Ch. PORCHET (*Ann. fals. et fraudes*, t. **13**, p. 78-85 ; 1920). — Le titre de cet article donne la nature du sujet traité et la conclusion essentielle des résultats numériques obtenus. Des nombreuses déterminations effectuées par l'auteur sur le lait d'une vache nourrie au laboratoire, déterminations qui ont duré plusieurs mois et qui étaient faites le matin et le soir, ressortent plusieurs faits intéressants : 1° le taux de la matière grasse est d'une façon générale plus élevé dans le lait du soir que dans le lait du matin; 2° les chiffres extrêmes de matière grasse sont très éloignés l'un de l'autre, variant de 20 à 80 gr. ; 3° l'extrait dégraissé le soir a un taux plus élevé que le matin. M. Porcher croit que cette différence est imputable à une rétention lactée partielle provoquant une diminution du lactose par résorption de ce sucre au niveau des acini. On sait en effet que la lactosurie est très fréquente chez les femelles laitières et que le lactose est plus souvent rencontré dans l'urine du matin que dans celle du soir. H. COUSIN.

Glycémie et acétonurie; la glycémie critique; H. CHABANIER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 177-183 ; 3.1920). — Étude comparative de la glycémie du plasma et des corps cétoniques de l'urine. La glycémie des sujets normaux ou diabétiques présente une diminution notable au cours du jeûne hydrocarboné. Il existe un taux de la glycémie ou glycémie critique, au-dessus duquel le métabolisme des hydrates de C est normal et au-dessous duquel il devient insuffisant. Sa détermination est un repère de l'existence du diabète et de sa gravité. R. FABRE.

Étude d'un liquide chyliforme; P. BRENANS (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 228-233; 3.1920).

Quelques considérations sur la réaction des liquides céphalo-rachidiens; R. FABRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 225-228; 9.1920). — Application pour le dosage des carbonates et bicarbonates dans ce liquide, de la technique de Warder. Cette détermination doit avoir lieu sans retard, car les bicarbonates se dissocient rapidement. R. FABRE.

Sur l'épuration des eaux d'égouts par les boues activées; R. CAMBIER (*C. R.*, t. **170**, p. 681 ; 3.1920). — Même à 0°, l'épuration par nitrification est complète, et seulement retardée. Elle

atteint son maximum d'activité à 20-25°. A 37°, T optima de la ferment. nitrique vraie, il n'y a plus form. de NO^3H. NO^2H ne se manifeste réellement qu'à T > 30°. R. FABRE.

Notes de laboratoire sur l'emploi de quelques indicateurs colorés. L'alisarine-sulfonate de soude sensibilisé; M. MESTREZAT (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 185-192; 3.1920). — Pour le titrage précis des sol. de NaOH, SO^4H^2 ou $C^2O^4H^2$, il faut opérer à chaud en prés. de phtaléine, ou utiliser à froid la sol. sensibilisée d'alizarine (3 g^{ttes} de sol. aq. à 1 0/0 pour 100 cc. de sol.). L'alcalinité des carbonates alcalins est dosée à chaud par la phtaléine ou le méthyl-orange à froid. NH^3 est exactement titrée par un ac. fort en prés. de lacmoïde, d'alizarine ou de méthyl-orange. Quant à PO^4H^3, il fournit des virages acceptables avec l'alizarine, le méthyl-orange et la phénol-phtaléine. On voit donc, dans la plupart des cas les avantages de l'alizarine. R. FABRE.

Détection des ions sulfuriques dissimulés dans les complexes; P. JOB et G. URBAIN (*C. R.*, t. **170**, p. 843; 4.1920). — Alors que les sels de Ba employés suivant le proc. de dosage classique pptent la totalité des groupements (SO^4) contenus dans un sulfate complexe, le chl. de benzidine ppte seulement à froid ceux qui fonctionnent comme ions libres. R. FABRE.

Méthode de dosage des chlorures dans l'analyse des eaux; F. MALMEJAC (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 263-268; 4.1920).

L'acide iodique, réactif microchimique des combinaisons microchimiques, des combinaisons solubles et insolubles du calcium, du strontium et du baryum ; G. DENIGÈS (*Bull. Soc. Ph. Bordeaux*, t. **58**, p. 85-92; 2.1920). — M. Denigès propose comme réactif microchimique des sels de Ca, Sr, Ba, la solution d'acide iodique à 10 0/0. Une très petite quantité d'une solution d'un sel de Ca mise en contact avec l'acide iodique donne de suite des cristaux formés d'octaèdres aigus, parfaitement nets au microscope; avec les sels de Sr on observe des octaèdres plus trapus, très réfringents, accompagnés de prismes rhombiques; les sels de Ba mènent à une forme toute différente : ce sont des prismes aiguillés groupés en faisceaux, souvent flexueux. La réaction peut même être observée avec les sels insolubles, notamment avec les phosphates et les sulfates de Ca et de Sr. Seul le sulfate de baryum

résiste à l'action de l'acide iodique : pour l'identifier on le transforme en sulfure soluble ou chauffant une trace du sulfate dans la partie réductrice (le tiers supérieur) de la flamme d'une lampe à alcool ou même d'un bec de Bunsen. Le résidu mis en contact avec l'acide iodique donne de suite les faisceaux aiguillés d'iodate de baryum. Les iodates et periodates de la série calcique seront transformés par la chaleur en iodures, avant de faire agir le réactif. H. COUSIN.

Sur le réactif strychno-molybdique de Denigès; **L. DÉBOURDEAUX** (*Bull. Sc. Pharmacol*, t. **27**, p. 70-72; 2.1920). — Dans la formule du réactif strychno-molybdique de Denigès il entre du sulfate de strychnine, ce qui rend le réactif inutilisable dans la recherche de l'ac. phosphorique en présence de baryte. L'auteur propose d'utiliser dans ce cas l'azotate de strychnine. La sensibilité de ce réactif dépend surtout de la liqueur azotomolybdique qui a servi à sa préparation et au bout de quelque temps (6 semaines environ) la sensibilité peut être réduite à 1 0/0. Il est donc indispensable de s'assurer de la conservation du réactif et pour cela on utilisera une solution ext. diluée de PO^4Na^2H ($3^{mgr},2$ par litre). La sensibilité du réactif de Denigès est fortement diminuée en présence de certains sels minéraux, surtout des chlorures alcalins, des sels de fer ou d'aluminium. H. COUSIN.

Recherche et séparation du cobalt dans le nickel par le xanthate de potassium; **L. COMPIN** (*Bull. Sc. Pharmacol.*, t. **27**, p. 129-135; 3.1920). H. COUSIN.

Dosage volumétrique du manganèse; **P. NICOLARDOT, A. RÉGLADE** et **M. GELOSO** (*C. R.*, t. 170, p. 808; 3.1920). — Application et étude critique de la méthode de Knorre, qui consiste à précipiter MnO^2 au moyen du persulfate de NH^3, à redissoudre le ppté dans un excès de réducteur et à titrer en retour par MnO^4K. Étude de l'influence de la teneur en Fe, de l'acidité et de la masse de Mn. Les écarts entre les coef. adoptés par les divers auteurs sont dus à la présence de Fe, et on peut arriver à un dosage précis, en traçant une courbe de corrections. R. FABRE.

Du dosage volumétrique de petites quantités de sublimé; **H. CHATEAU** (*Bull. de la Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 16-20; 1.1920).

Deux procédés de dosage des nitroprussiates alcalins; LE HER (*Bull. de la Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 12-16; 1.1920). — Description de deux procédés de dosage des nitroprussiates alcalins. Dans le premier, le nitroprussiate, traité par un excès de soude, est transformé en ferrocyanure, azotite et oxyde de fer. Le ferrocyanure est transformé en bleu de Prusse et ce dernier recueilli, lavé et traité par la soude donne du ferrocyanure qui est titré volumétriquement au moyen d'une solution de permanganate de potassium N/10. Dans le second procédé le nitroprussiate est ppté sous forme de sel d'argent par un excès de solution d'azotate d'argent N/10 et l'excès d'argent est déterminé par la méthode cyanoargentimétrique de Denigés.

H. COUSIN.

Dosage rapide du carbone; L. LESCŒUR (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 257-263; 4.1920). — Si l'on chauffe avec NO^3Na et NaOH, une mat. org., C est transf. en CO^3Na^2 qu'on peut doser par les proc. classiques. On mélange une prise d'essai de 50 à 200 mgr. de C, avec 10 gr. d'un mélange de NO^3Na et NO^3K, et NaOH (5 mol. pour 1 atome de C). On fait une fusion tranquille et l'on dissout dans H^2O. On ppte par $CaCl^2 + NH^4Cl$. On sépare CO^3Ca qu'on titre par HCl (*n*) en excès. Application au dosage de C dans divers mat. org. (glucose, urée, etc.) et dans les urines.

R. FABRE.

Action des alcalis sur le bromoforme et son dosage volumétrique; L. BRUN (*Bull. Soc. Ph. Bordeaux*, t. **58**, p. 92-98; 2.1920). — Pour doser le bromoforme, on fait agir sur ce corps la potasse en solution : il y a formation de KBr qui est dosé volumétriquement. Certains auteurs (Desgrez) ont utilisé la potasse en sol. aqueuse : il y a dans ce cas transform. de $CHBr^3$ en CO et KBr; d'autres (Richaud) recommandent la potasse alcool. qui décompose $CHBr^3$ en HCO^2K et KBr. Il résulte des recherches de l'auteur que dans ce dernier cas une notable prop^t^ de formiate est décomposée avec dégag^t^ de CO, contrairement à ce qui se passe avec $CHCl^3$ avec lequel la décomposition du formiate est très faible. M. Brun étudie ensuite l'action simultanée de la potasse et de l'ammoniaque sur le bromoforme, réaction appliquée par Schmidt au chloroforme. Dans le cas du bromoforme il semblerait que la réaction dut être formulée :

$$CHBr^3 + 4\,KOH + NH^3 = 3\,KBr + KCN + 4\,H^2O$$

analogue à celle observée avec $CHCl^3$. Le dosage du bromoforme pourrait donc être ramené au dosage de KCN qui est effectué facilement par la méthode de Denigès. Dans la réalité il n'en est rien car une partie de KCN échappe au dosage par suite d'une transformation en cyanate ou isocyanate, ou même d'une décomposition plus avancée. Avec le chloroforme on a une décomposition analogue de KCN mais plus faible que dans le cas dn bromoforme. H. COUSIN.

Le contrôle des huiles de graissage ; R. DURRISAY (*Ann. fals. et fr.*, t. **13**, p. 25-33 ; 1920).

Sur l'emploi du ferrocyanure de potassium dans le dosage des sucres par la liqueur cupro-potassique ; E. CORDONNIER (*Bull. Sc. Pharmacol.*, t. **27**, p. 137-138 ; 3.1920). — Il résulte des recherches de l'auteur que le ferrocyanure de potassium peut réduire à chaud la liqueur de Fehling et que, dans les proportions indiquées par Causse-Bonnans, la réduction peut être complète avec une ébullition suffisamment prolongée. La méthode au ferrocyanure conduit donc à des erreurs importantes si l'on ne se place pas toujours dans des conditions identiques de chaufle pour le titrage et pour l'essai de la solution sucrée. L'emploi de la liqueur de Fehling sans addition de ferrocyanure présente une constance de résultat remarquable et son emploi évite l'action perturbatrice d'un réducteur tel que le ferrocyanure dont l'action sur la liqueur de Fehling est loin d'être négligeable. H. COUSIN.

Petites recherches sur l'analyse du lait ; Ch. PORCHER (*Ann. fals. et fr.*, t. **13**, p. 35-38 ; 1920). — Ces recherches ont pour but de fixer les deux points suivants : 1° L'addition de formol au lait, dans le but d'assurer la conservation des échantillons destinés à l'analyse, peut augmenter le pouvoir réducteur, si l'antiseptique est ajouté eu proportion assez forte ; 1 goutte suffit pour la conservation de 50 cc. de lait et cette dose n'augmente pas le pouvoir réducteur ; 2° Avec une même pipette, le volume de lait obtenu peut varier suivant que l'écoulement du liquide est lent ou rapide. La différence pour le poids de l'extrait sec par litre, suivant que le liquide est recueilli en 25 secondes ou 3 minutes est en moyenne de 2 gr. et cette différence s'accentue considérablement avec les laits gras. H. COUSIN.

Sur l'emploi de l'éther acétique comme réactif précipitant des protéines ; A. MARIE (*Bull. Sc. Pharmacol.*, t. **27**, p. 135-136 ;

3.1920). — Pour caractériser les substances protéiques on utilise souvent certains solvants organiques miscibles à l'eau (alcool, acétone) qui déposés à la surface d'une solution aqueuse de substances protéiques provoquent la formation d'un trouble blanchâtre. L'auteur propose pour cette caractérisation l'emploi de l'éther acétique qui, moins soluble que les solvants cités plus haut, se superpose facilement à la surface de la sol. aq.; de plus l'éther acétique ne précipite pas NaCl contrairement à l'acétone. La sensibilite de l'éther acétique est supérieure à celle de l'acétone; c'est ainsi que des toxines, spécialement la toxine tétanique, débarrassées de la presque totalité des albumoses par une dialyse prolongée à travers une membrane en collodion, précipitent en solution aqueuse par addition d'éther acétique, ce qui indique la présence de traces de substances protéiques. L'étude de l'éther acétique poursuivie dans ce but pourra mener à des résultats intéressants. H. COUSIN.

Nouvelle réaction microchimique de la cystine applicable à sa caractérisation immédiate dans les calculs urinaires; G. DENIGÈS (*Bull: de la Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 8-12; 1.1920). — Sur une lame de verre-porte objet, on dépose une toute petite quantité (un mgr. au plus) du calcul pulvérisé. On l'humecte avec une goutelette d'HCl concentré. En examinant au microscope de suite, on aperçoit, en présence de cystine dans le calcul, des aiguilles cristallines, groupées, qui augmentent rapidement en nombre. Ces cristaux sont formés de chlorhydrate de cystine, peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. L'addition d'une goutelette d'eau les faits disparaître. H. COUSIN.

Quelques définitions de produits pétrolifères et antres hydrocarbures. Anomalies dans les appellations; Dr BORDAS (*Ann. fals. et fraudes*, t. **13**, p. 89-94; 1920). — L'étude des huiles combustibles montre le peu de précision qui existe dans la nomenclature des nombreux produits commerciaux fournis par les hydrocarbures liquides et solides dérivés du pétrole et de la houillle. Cette équivoque pour certaines définitions et l'absence de spécifications pour les divers produits envisagés présentent de nombreux inconvénients. Il serait opportun qu'une entente se fasse en vue de l'unification des appellations ou de l'adoption de spécifications permettant de mieux classer et de différencier ces produits.

H. COUSIN.

La cire de Candelilla; L. FARCY (*Ann. fals. et fraudes*, t. **13**, p. 97-100; 1920). — La cire de Candelilla est extraite du Pedilanthus pavonis (Euphorbiacées) plante cactiforme du Mexique. On l'obtient en plongeant les tiges dans l'eau bouillante et en écrémant la matière qui surnage. Cette cire est plus dure et plus cassante que la cire d'abeilles et on la confond parfois dans le commerce avec la cire de Carnauba. L'auteur, ayant préparé un échantillon authentique de cire du Candelilla, donne les résultats de l'analyse, qu'il compare à l'examen de la cire de Carnauba. Il en résulte que la cire de Candelillla contient une forte proportion d'insaponifiable (33 0/0 d'hydrocarbures), ce qui pourrait faire croire à une addition de paraffine ou d'ozokérite. Elle est également caractérisée par une forte teneur en acides libres (18 à 19 0/0) et un indice d'iode élevé (20 à 21 0/0, ce qui permet de déceler une fraude ou une confusion possible avec la cire de Carnauba.

H. COUSIN.

La farine entière dite « nationale » à 80 0/0; ROTHÉA (*Bull. de la Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 57-78; 1. 1920). — Dans ce travail l'auteur mentionne : les lois et décrets qui régissent de nos jours la fabrication de la farine nationale, ses caractères physiques (aspect de la farine, toucher, tamisage, caractères organoleptiques, épreuve Pekar ou épreuve à l'eau), l'analyse chimique (dosage de l'humidité de la matière grasse, du gluten, de l'acidité, des débris cellulosiques, des cendres). Il expose enfin les résultats obtenus dans l'examen d'un type de farine nationale obtenu dans la mouture de 200 quintaux de blé indigène. H. COUSIN.

Les levures chimiques (Baking-Powder); L. WEIL (*Ann. fals. et fr.*, t. **13**, p. 17-21; 1920). — Dans ce travail l'auteur donne les résultats d'analyses exécutées sur des levures chimiques d'origines diverses et arrive aux conclusions suivantes : 1° Les levures chimiques doivent dégager au contact de l'eau une quantité de gaz carbonique atteignant au minimum $8^{gr},5$ pour un kilog. de farine; 2° L'emploi du carbonate de calcium n'est autorisé que dans les produits ne contenant pas d'autres sels de calcium; 3° L'emploi des bisulfates alcalins, de l'alun doit être prohibé et la teneur en SO^4H^2 ne dépassera pas 0.10 0/0; 4° L'excédent d'alcalinité ne dépassera pas 1 0/0 calculé en CO^3NaH; 5° L'emploi de substances minérales comme simples diluants est interdit.

H. COUSIN.

L'ACIDE NITRIQUE SYNTHÉTIQUE

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 30 avril 1920.

Par M. Paul PASCAL

Professeur de chimie industrielle à la Faculté des sciences de Lille.

Dans l'état actuel de la civilisation, la fixation de l'azote de l'air et la récupération de l'azote combiné fossile constituent l'un des facteurs fondamentaux de l'avenir de l'humanité; mais, au cours des alternances de paix et de guerre, le problème se pose chaque fois de façon très différente.

En temps de paix, les exigences de l'agriculture peuvent être satisfaites à la rigueur par la récupération de l'azote fossile et la synthèse directe ou indirecte de l'ammoniaque. Les nitrates synthétiques constituent un appoint très estimable, mais dont l'absence ne serait pas désastreuse

En temps de guerre, au contraire, la fabrication des explosifs et des poudres balistiques exige une production considérable d'acide nitrique. On en dépense en gros $1^{kg},3$ par kg. de poudre B et 2 kg. environ par kg. de mélinite; la demande en azote ammoniacal est par contre beaucoup moins forte. C'est ainsi que le programme américain de 1918-1919 prévoyait pour une armée d'un million de combattants une dépense annuelle de 250.000 tonnes d'azote nitrique et 60·000 tonnes d'azote ammoniacal, soit 1.100.000 tonnes d'acide nitrique et seulement 72.000 tonnes d'ammoniaque.

La période tragique de cinq ans que nous venons do traverser a donc posé de façon capitale la question do la production intensive de l'acide nitrique et des nitrates. Lorsque les torpillages sont venus aggraver la pénurie relative du fret, la production synthétique de l'acide nitrique s'est brutalement et brusquement imposée;

déjà le blocus en avait fait pour l'Allemagne la condition de sa résistance.

Dans la causerie que j'aurai l'honneur de faire ce soir, et dans laquelle il me sera bien difficile d'ailleurs de paraître original, je me propose de vous rappeler rapidement les principes sur lesquels est basée cette industrie et les solutions diverses qui ont été adoptées par les deux groupes de puissances en conflit.

La fabrication synthétique de l'acide nitrique peut être réalisée de deux façons différentes : par oxydation directe de l'azote de l'air à la température de l'arc électrique, ou par combustion catalytique de l'ammoniaque. Les oxydes d'azote obtenus, encore dilués d'air inutilisé, sont absorbés par l'eau en présence de cet excès d'air, et passent peu à peu à l'état d'acide nitrique faible, dont la concentration ne dépasse jamais 50 0/0.

Pour les besoins de l'agriculture, ces acides faibles sont transformés en solution de nitrate qu'on évapore ; en temps de guerre. l'acide est concentré de façon à titrer au moins 85 0/0.

Chaque type de fabrication peut donc comporter trois phases : 1° l'oxydation directe ou indirecte de l'azote ; 2° l'absorption des vapeurs nitreuses ; 3° la concentration ou la neutralisation de l'acide. Ainsi se trouve tracé d'office le plan de mon exposé (1).

Première Partie.

L'acide nitrique par oxydation de l'azote de l'air.

Examinons d'abord la synthèse de l'acide nitrique dans l'arc électrique.

Une conférence de M. Guye, dont vous avez certainement conservé le souvenir, a précisé ici, il y a exactement dix ans, le mécanisme de l'oxydation de l'azote de l'air et de l'absorption par l'eau des vapeurs nitreuses ; il n'y a pour ainsi dire rien à y ajouter, et mon exposé s'en trouvera singulièrement allégé.

Le procédé par l'arc garde à peu de chose près la physionomie de ses débuts ; il reste toujours gros gaspilleur d'énergie, puisque 3 0/0 de la dépense servent seulement à la production de la réaction endothermique :

$$N^2 + O^2 = 2NO$$

De plus, les gaz nitreux obtenus sont toujours très fortement

(1) Pour les détails voir : Paul Pascal. *Synthèses et catalyses industrielles*, chez Janny, à Lille.

dilués, et l'on doit aller chercher la tonne d'acide nitrique au milieu de 20.000 à 40.000 mc. d'air ; aussi la condensation est-elle difficile et ne livre qu'un acide faible, dilué à 30 0/0 de NO^3H, et même parfois à 20 0/0. On comprend donc pourquoi les fours norvégiens n'ont eu que de rares répliques directes, comme à l'usine de Soulom près de Cauterets, et de rares concurrents, comme dans les Alpes suisses et italiennes.

I. — *Types de fours.*

Parmi les modèles assez nombreux qui ont été proposés, certains, comme le four Schönherr, ne paraissent pas s'être développés, après quelques années de fonctionnement dans les ateliers de la Badische. Actuellement, ne paraissent guère en vogue que :

1° *Le four Birkeland et Eyde*, dans lequel la flamme est étalée entre les extrémités des électrodes par un champ magnétique fixe ; c'est le type scandinave, le type également de la filiale de Soulom, dans laquelle sont installées quatre grosses unités de 3.000 kilowatts chacune.

Ce four donne des gaz contenant 1.25 0/0 de bioxyde d'azote en volume, pour une production de 63 à 65 gr. d'acide nitrique au kilowatt-heure, soit 540 kg. au kilowatt-an ;

2° *Le four Pauling*, ou le four Guye de type extrêmement voisin, dans lequel l'arc est soufflé et étalé entre deux électrodes refroidies, inclinées l'une sur l'autre en forme de V. M. Rossi a montré que l'emploi d'électrodes en aluminium améliore le rendement.

C'est le type des fours suisses ou italiens, développé en particulier dans les établissements Rossi à Legnano et à Pontemamollo, qui comportent 40 unités de 500 kilowatts.

Dans ce dispositif, l'air, envoyé sur la flamme de l'arc en très grande quantité, dilue fortement le bioxyde, dont la concentration en volume reste voisine de 0.8 0/0; mais l'entraînement rapide hors de l'arc des produits de la réaction améliorerait notablement le rendement. On parle de 75 gr. d'acide nitrique produit au kilowatt-heure, soit 640 kg. au kilowatt-an ;

3° *Le four Mosciki*, à arc tournant dans un champ magnétique perpendiculaire à sa direction, est entouré d'une caisse à eau, qui refroidit brusquement les gaz nitreux et réduit la rétrogradation du bioxyde d'azote. On arriverait de cette façon à des gaz plus riches, titrant 1.5 à 2 0/0 de NO en volume ; mais le rendement

au kilowatt-heure serait malheureusement encore inférieur à celui du four Birkeland et Eyde.

La concentration relative des gaz permet de relever à 40 0/0 le titre de l'acide nitrique condensé, surtout quand on emploie les tours d'absorption spéciale du même inventeur.

Cette faiblesse générale des rendements a empêché le développement de ces méthodes de synthèse de l'acide nitrique. Le procédé à l'arc n'a pu se conserver que dans les régions scandinaves, qui possèdent d'énormes ressources hydrauliques, équipables à bon marché, et l'on pourra s'en rendre compte par le tableau suivant, où figurent, en milliers de tonnes, les quantités d'azote fixées par voie électrothermique dans ces dix dernières années.

	Scandinaves.	Alpes.	Pyrénées.
1909.....	5,0	»	»
1913.....	16,5	3,5	»
1918.....	32,0	2,0	2

II. — *Absorption des gaz nitreux.*

Le trait commun à toutes ces installations est l'énormité des tours de condensation, dont il faut environ 200 mc. pour retenir en 24 h. une tonne d'acide nitrique.

Au sortir de l'arc, les gaz, portés aux environs de 1000°, sont d'abord envoyés sous des chaudières où l'on récupère les chaleurs perdues ; on peut ainsi alimenter toute l'usine en vapeur au delà de ses besoins, même quand elle fait de la concentration de solutions de nitrate. Ramenés ainsi à 250°, les gaz passent dans une batterie de tubes arrosés à l'eau, puis dans une vaste tour d'oxydation en tôle où ils séjournent 2 ou 3 minutes, de façon à laisser au bioxyde d'azote le temps de s'oxyder avant d'être soumis à l'action des liquides acides d'arrosage.

C'est alors seulement que les gaz sont admis dans les tours d'absorption proprement dites, qu'on a conservées partout, en attendant la mise au point de l'idée si intéressante de M. Schloesing de fabriquer directement le nitrate de calcium sec du temps de paix.

On sait que le procédé consiste à faire passer sur de la chaux les gaz de l'arc encore portés à 300-400° ; le nitrate se forme alors suivant l'équation :

$$2NO + 3O + CaO = (NO^3)^2Ca$$

La réalisation du procédé aurait pour conséquence une énorme économie dans l'installation et le fonctionnement des usines.

Rien que dans l'usine de Soulom, en effet, dont la production journalière est de 12 tonnes, il a fallu ériger 4 énormes tours, en dalles de quartzite de Norvège, haute de 27 m., et de 6 m. de diamètre, cerclées de fer et remplies de quartz concassé; il a fallu les faire suivre d'une 5e tour de tôle où circule une solution alcaline (chaux ou carbonate de sodium) pour capter les dernières traces de gaz nitreux.

Les liquides d'arrosage circulent dans chaque tour, sans cesse remontés par des monte-jus automatiques; mais en même temps on en fait passer une partie, soit de façon continue, soit de façon discontinue, dans la tour de rang immédiatement antérieur; on compense par de l'eau pure le prélèvement effectué dans la tour de queue. De cette façon, on réalise une circulation globale des liquides d'arrosage en sens contraire de la circulation des gaz, qui se trouvent méthodiquement épuisés.

En 3 ou 4 minutes de contact, 75 à 80 0/0 de la production sont captés dans les quatre premières tours à l'état d'acide nitrique faible, titrant 30 0/0 de NO^3H en tête; 20 0/0 des produits nitreux restent à l'état de nitrite, mêlé d'un peu de nitrate, dans le liquide de la tour alcaline.

La solution de nitrite est généralement soumise à l'opération dite d' « inversion », qui consiste à y ajouter de l'acide nitrique de la tour de tête, pour transformer tout le nitrite en nitrate, et à faire rentrer le bioxyde d'azote formé dans le cycle des gaz de l'arc.

Ainsi 200 mc. de remplissages sont nécessaires par tonne de production journalière au four Birkeland et Eyde; il faut doubler à peu près ce chiffre pour les gaz dilués des fours Pauling et renoncer alors à préparer un acide aussi concentré.

Et cependant, malgré l'énormité des organes d'absorption, on ne peut éviter une perte de 3 à 5 0/0 de l'azote oxydé, tant à cause de la dilution extrême des gaz (1 à $1^{kg},5$ de NO^3H possible au mètre cube) qu'à cause de leur vitesse encore trop grande de circulation.

Cette captation incomplète de l'azote oxydé à l'état d'acide nitrique libre est un inconvénient pour le temps de guerre; mais, comme nous le verrons, les Allemands s'y sont résignés même dans le cas des gaz plus riches fournis par la combustion catalytique de l'ammoniaque; en temps de paix, la transformation de l'acide en nitrate de calcium pour l'agriculture fait disparaître complètement l'inconvénient.

III. — *Concentration des liquides.*

De toute façon, que l'acide soit destiné à la nitration ou transformé en nitrate de calcium dissous par attaque d'un calcaire, les liquides doivent subir une concentration avant de sortir de l'usine; l'opération ne coûte pas grand chose, grâce à l'énorme quantité de chaleur récupérée aux chaudières.

La concentration des solutions de nitrates se fait toujours dans des évaporateurs à grimpage; la concentration des acides se fait généralement en deux temps.

Dans la première phase de l'opération, dite « préconcentration », l'acide faible est généralement soumis à une évaporation sous pression réduite, puis à une rectification dans des appareils à colonne en ferro-silicium. On s'efforce dans ce premier temps de se rapprocher le plus possible du titre maximum de 68 0/0, que l'on ne peut dépasser, l'acide nitrique, à ce moment, émettant une vapeur de même composition que le liquide bouillant.

Aux usines Rossi, où cette préconcentration a été étudiée et mise au point de façon remarquable, on arrive déjà au titre de 60 0/0 sans une trop grande complication d'organes.

Dans la deuxième phase de concentration finale, que nous retrouverons plus tard en détail, on distille l'acide nitrique aqueux avec de l'acide sulfurique, dont la proportion doit être d'autant moindre que l'on a poussé plus loin la préconcentration. On trouve ainsi l'avantage de pouvoir réduire la quantité d'acide sulfurique dilué qui aurait été produit si l'on avait opéré en concentration directe; cet acide dilué doit en effet être reconcentré pour rentrer en service, et l'opération dépense notablement plus de combustible que l'évaporation du même poids d'eau dans la phase de préconcentration de l'acide nitrique.

Ainsi, exception faite pour la concentration finale, la fabrication de l'acide nitrique synthétique se présente comme une industrie remarquablement indépendante, affranchie des crises de combustible, mais parce qu'en réalité elle se résigne au chauffage électrique.

Deuxième Partie.

L'acide nitrique par oxydation catalytique de l'ammoniaque.

En somme, l'acide nitrique de l'arc électrique n'a fourni qu'un faible appoint dans la dépense prodigieuse d'azote combiné qu'a provoquée la guerre, et qui s'est chiffrée, vers la fin des hostilités, par une demande de plus de 1.300.000 tonnes par an.

Bien que les alliés aient eu le privilège de bénéficier chaque année des 500.000 tonnes d'azote fournies par le nitrate du Chili, ils ont été forcés de recourir à la combustion catalytique de l'ammoniaque, et ce fut même la ressource unique de l'Allemagne, lorsqu'elle eut épuisé les stocks considérables de nitrate qu'elle s'était ménagés avant de déclarer la guerre.

Pour lutter contre l'ammoniaque de la houille allemande, ou l'ammoniaque du procédé Haber, nous avons développé la récupération de l'azote dans nos fours à coke, et monté d'énormes usines à cyanamide qui assuraient à la France seule, au moment de l'armistice, une production journalière de 500 tonnes d'acide nitrique synthétique, soit 40.000 tonnes d'azote nitrique par an.

Un pareil effort mérite que nous nous attardions quelque peu sur l'étude de la combustion de l'ammoniaque et sur le détail des solutions industrielles qui ont été essayées et développées.

I. — *L'oxydation catalytique de l'ammoniaque.*

Contrairement à ce qui s'était passé pour l'oxydation de l'azote de l'air dans l'arc électrique, nous ne possédions pas avant la guerre de renseignements très complets sur la transformation catalytique de l'ammoniaque en oxyde d'azote.

On savait bien, depuis les expériences de Kühlmann, que la réaction d'oxydation par l'air ou par l'oxygène, qui donne le bioxyde d'azote comme premier terme de la réaction :

$$2NH^3 + 5O = 2NO + 3H^2O$$

était compliquée par la combustion brutale plus exothermique :

$$2NH^3 + 3O = N^2 + 3H^2O$$

Pour certains auteurs même, l'importance de cette dernière était telle en général qu'il n'y avait pas beaucoup à espérer de l'avenir industriel du procédé.

La première réponse à ce pessimisme a été faite en Europe par les essais semi-industriels de Kayser à Spandau et surtout ceux inspirés par Ostwald à Vilvorde, près de Bruxelles, malgré les exagérations inconcevables du premier auteur qui prétendait (1) entraîner l'oxydation d'une quantité d'azote de l'air équivalente à la fraction d'ammoniaque brûlée par le catalyseur.

(1) Sur la foi d'une erreur grossière d'analyse (N^2O^3 compté au permanganate comme N^2O^4).

Ces premières mises au point industrielles n'ayant donné lieu a aucune publication, j'ai entrepris d'étudier, avec la collaboration intime de M. Decarrière, comment variait le rendement de la catalyse avec la température et la composition des mélanges gazeux, et ceci pour toute une série de catalyseurs : platine en lames plissées, fils de diverses grosseurs, platine en mousse, oxydes métalliques.

Un premier résultat remarquable est la rapidité considérable de la réaction catalytique, qui atteint presque instantanément son état de régime. Sur le platine en particulier, le rendement de transformation maximum est atteint en moins d'un deux millième de seconde.

On peut caractériser chaque type de catalyseur en traçant ce que nous appellerons sa « surface de rendement ».

Portons pour cela dans un plan de figure horizontal les concentrations de l'ammoniaque en volume suivant l'axe des abscisses, et les températures du catalyseur suivant l'axe des ordonnées. Sur la normale au point figuratif des conditions d'une expérience, nous prendrons une longueur proportionnelle à la fraction de l'azote ammoniacal transformé en oxydes d'azote; le lieu des extrémités de ces segments sera la « surface de rendement ». Nous pourrons la représenter facilement par la projection de ses lignes de niveau sur le plan de référence.

Avec les catalyseurs en platine, ces lignes dessinent une série de boucles entourant concentriquement un point culminant ou une crête culminante ; la surface descend brutalement vers les faibles rendements dans la zone des hautes températures, et, à 900°, presque toute l'ammoniaque est transformée en eau et en azote libre.

Dans un appareil industriel en fonctionnement normal, la température de régime est en général uniquement sous la dépendance de la concentration des gaz en ammoniaque; il existe donc entre la température et la concentration une relation telle que $\varphi(t, c) = 0$, qui, dans notre système de coordonnées, représente un cylindre à axe vertical. La courbe d'intersection de ce cylindre avec la surface de rendement est la « ligne de rendement » qui caractérise complètement la marche de l'appareil industriel.

D'une façon générale, le rendement optimum diminue, et la température qui le réalise s'élève, au fur et à mesure que la courbure de la surface du catalyseur devient plus marquée; en même temps les courbes de niveau s'étirent vers les bas titres en ammoniaque, pour lesquels le rendement n'était préalablement pas très élevé.

En somme, le rendement de la catalyse, devenu plus mauvais,

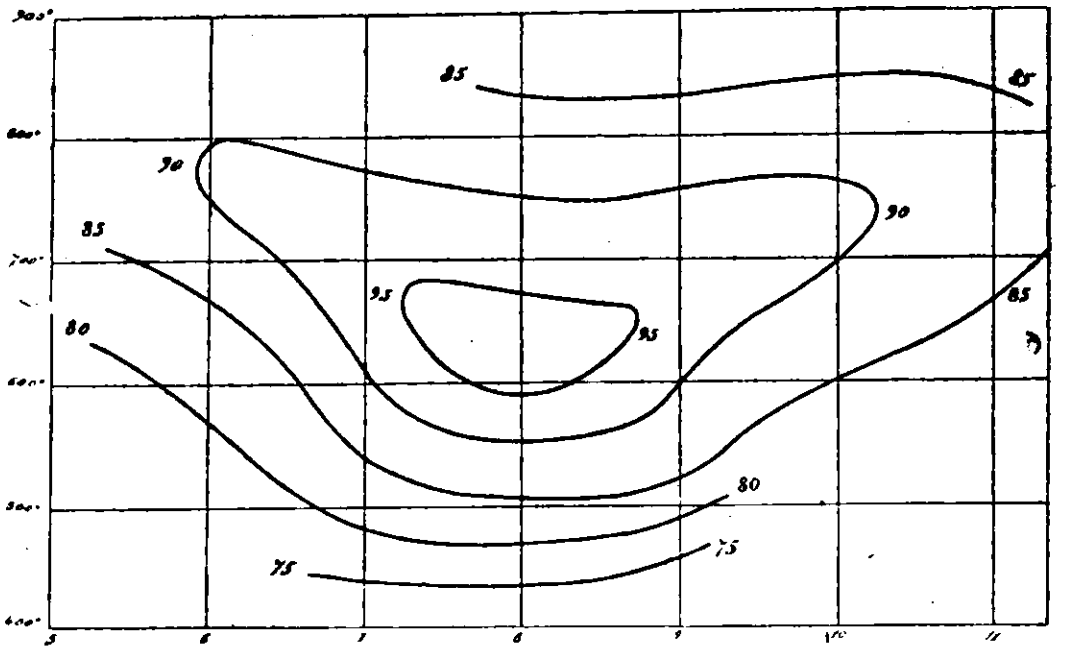


Fig. 1.

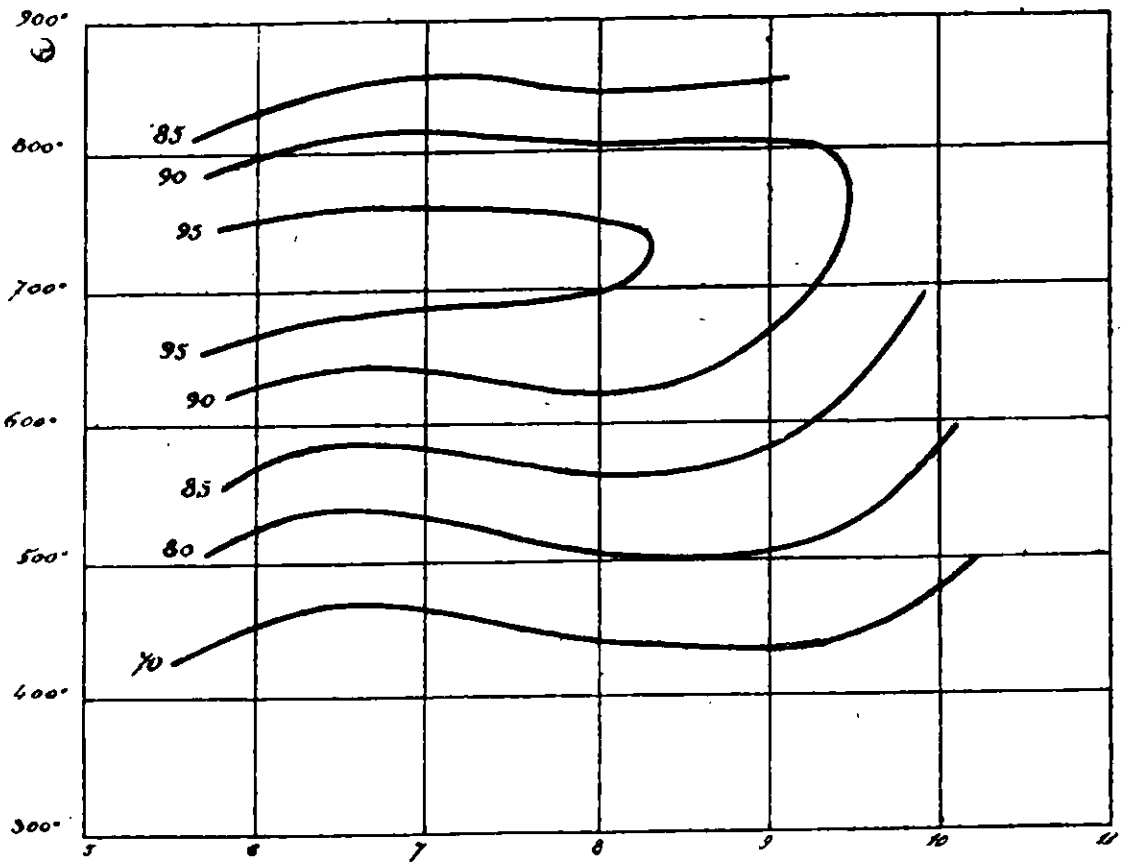


Fig. 2.

dépend de moins en moins de la concentration des gaz en ammoniaque, et de plus en plus de la seule température.

Ainsi, tandis qu'avec le platine en lames, le rendement optimum atteint 100 0/0 à 645° pour des mélanges d'air et d'ammoniaque à 8 0/0 de NH^3 en volume (*fig.* 1), la température de l'optimum est de 720°, pour un rendement de 96 0/0, avec des fils très fins, de 2/100 de millimètre (*fig.* 2).

Pour la mousse de platine enfin, le rendement atteint difficilement 80 0/0 à 775° (*fig.* 3); c'est le contraire de ce qu'on observe pour la réaction d'oxydation catalytique du gaz sulfureux.

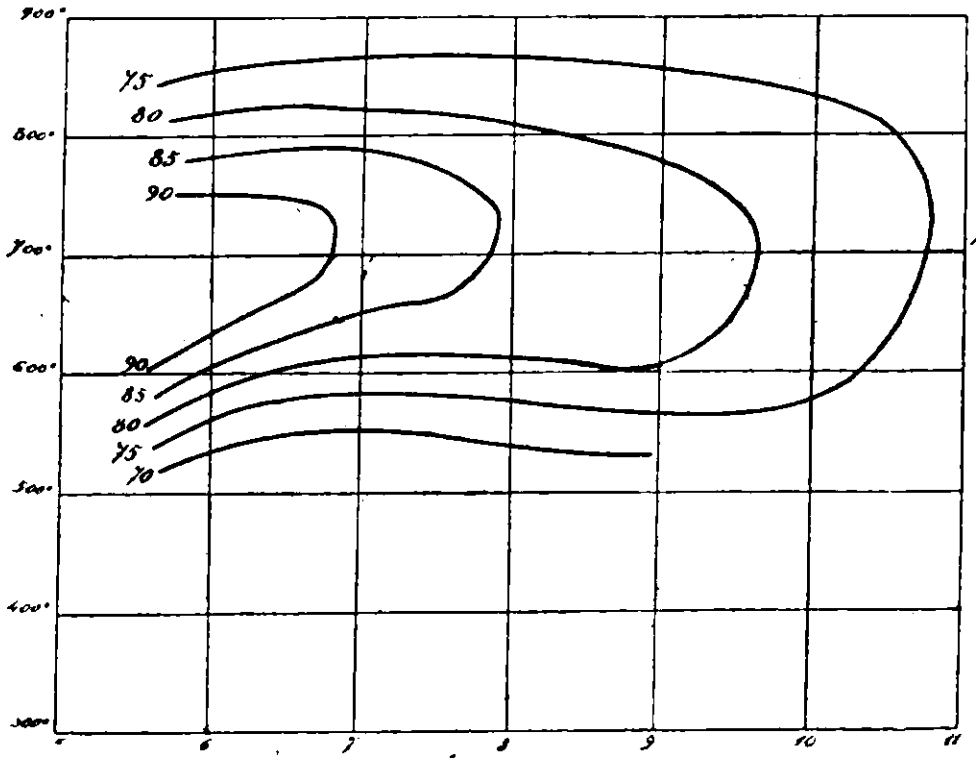


Fig. 3.

Avec les oxydes métalliques pulvérulents, les rendements sont également mauvais; ainsi, l'oxyde ferrique donne généralement 70 0/0 au maximum, à moins d'être spécialement activé par l'oxyde de chrome et de bismuth, par exemple.

Rôle des impuretés. — Le rendement de la catalyse est grandement affecté par certaines impuretés gazeuses, comme en contient presque toujours l'ammoniaque dégagée de la cyanamide.

L'acétylène, qui relève la température de combustion, arrive à abaisser le rendement de façon sensible, dès qu'il y en a 0,02 0/0 en volume; à 0,1 0/0, le rendement baisse de 10 0/0, mais le catalyseur n'est pas altéré profondément et il reprend sa fonction normale dans un gaz pur.

L'hydrogène sulfuré est beaucoup plus actif, mais son action

est progressive ; 0,03 0/0 en volume font baisser le rendement de 10 0/0 en 3 h. ; mais, ici encore, le platine reprend peu à peu son activité initiale quand on cesse l'apport d'impureté.

Par contre, l'hydrogène phosphoré est le poison spécifique de la catalyse oxydante de l'ammoniaque; 0,03 0/0 en volume abaissent le rendement de 70 0/0 de sa valeur initiale; 0,1 0/0 empêche l'allumage du mélange ; enfin, le platine déjà empoisonné ne reprend plus son activité première et présente une véritable crise d'anaphylaxie vis-à-vis d'un nouvel empoisonnement, même léger, par l'hydrogène phosphoré.

II. — *Convertisseurs industriels.*

Des considérations qui précèdent, il semblerait résulter que l'industrie ait intérêt à construire des catalyseurs formés d'éléments plans de platine ; mais il faut en pratique concilier le souci d'un rendement élevé avec le besoin d'une économie de métal et le désir de réaliser un montage aussi simple que possible. De là, la vogue des convertisseurs à toile de platine, à fil de diamètre moyen, soit environ 6/100 de millimètre, qui ont été employés dès le début en Allemagne, et que nos alliés ont préféré à nos convertisseurs en métal plissé.

Nous nous rendrons mieux compte des mérites respectifs des principaux montages par une description rapide des installations actuellement en service.

Disons tout d'abord que le convertisseur, appareil où se fait la combustion de l'ammoniaque, doit être compris de façon à maintenir à la valeur optima la température du catalyseur. Dans les grandes installations, on a renoncé aux toiles de platine chauffées électriquement, et la température de régime est entretenue, soit par l'emploi d'un échangeur de chaleur, soit par le rayonnement vers le catalyseur d'une masse réfractaire échauffée par les gaz de la combustion. Au premier type appartiennent les convertisseurs du type Ostwald, employés en France et les convertisseurs à toile de platine de Hœchst; au second type correspond le modèle mis au point par Parsons et qui se développait en Amérique vers la fin des hostilités.

Convertisseurs Ostwald. — Ces appareils, en service dans l'usine d'essai de Vilvorde dès 1914, comportent un échangeur individuel de température, constitué par deux tubes concentriques, de $3^m,40$ de long, l'un en nickel de 65 mm. de diamètre, l'autre en fonte émaillée, de 100 mm., calorifugé extérieurement (*fig.* 4). Le

tube de fonte est coiffé d'un chapeau émaillé, porteur d'une fenêtre de surveillance en mica; il reçoit le mélange gazeux (air et ammoniaque) à sa base par un ajutage latéral.

Le catalyseur est porté dans un léger épanouissement du tube de nickel, à l'extrémité recouverte par le chapeau mobile.

Ce catalyseur est constitué par l'enroulement de deux bandes de platine de 2 cm. de large et 1/100 de millimètre d'épaisseur, l'une plane, l'autre plissée tous les millimètres, et dont la combinaison constitue une lame de « carton ondulé » en métal précieux. L'ensemble forme donc un cylindre de 2 cm. de hauteur et de 65 mm. de diamètre; il pèse un peu moins de 50 gr.

Le mélange gazeux, à 8 0/0 de NH^3 en volume, remonte par l'espace annulaire compris entre les deux tubes, traverse les 7.000 petits canaux du catalyseur et s'allume à son contact (1). Les gaz chauds redescendent par le tube de nickel central et cèdent environ 40 0/0 de leur chaleur aux gaz neufs qui circulent autour d'eux en sens contraire.

Le platine travaille aux environs de 800° et permet un rendement de 95 0/0 avec des gaz purs. Peu à peu, l'activité baisse, et l'on doit renvoyer à la fonte le catalyseur au bout de trois mois, lorsqu'il est encrassé par les poussières, altéré par les impuretés du gaz, ou cristallisé par la température élevée qu'il doit subir.

Un tel convertisseur peut fournir 100 kg. de NO^3H par jour; nous en aurions eu 5.000 en service en 1919, immobilisant 250 kg. de platine dans l'usine et presque autant en régénération.

Ce montage donne, avec une excellente transformation de l'ammoniaque en oxyde d'azote, le meilleur rendement au mètre carré de catalyseur (35 tonnes environ); mais c'est malheureusement celui qui est le plus compliqué par suite de la faiblesse individuelle inévitable des convertisseurs; on ne peut en effet en forcer les dimensions à cause de la fragilité de l'enroulement du platine et de la contraction qu'il subirait à l'usage si l'on voulait augmenter son diamètre en le plaçant sur un support rigide. Il a de plus l'inconvénient d'immobiliser une quantité considérable de platine : 500 gr. dans l'appareil par tonne de production journalière.

Si nous l'avons tiré, à grands frais, à un grand nombre d'exemplaires dans nos usines de France, c'est que nous étions beaucoup plus préoccupés de réaliser de suite la production compensatrice

(1) L'allumage se fait en portant un instant le platine au rouge à l'aide d'un chalumeau à hydrogène.

des torpillages, à l'aide d'un dispositif déjà éprouvé, et que nous n'avions pas le temps de mettre au point un appareil à la fois plus simple et plus perfectionné. Nous avons dû nous résigner à

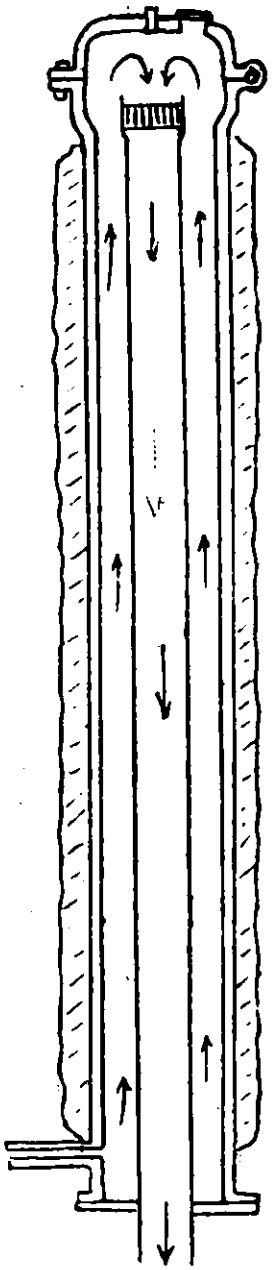


Fig. 4.

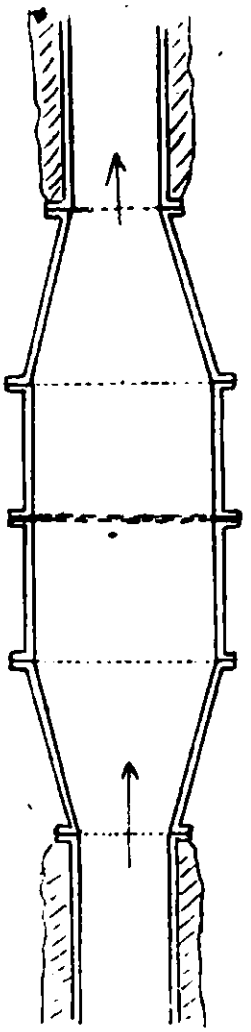


Fig. 5.

monter ces forêts de convertisseurs, dont la silhouette grêle donne un aspect si particulier aux ateliers de catalyse dans nos usines à acide nitrique synthétique.

Il est cependant certain qu'en encourageant un peu plus les essais de catalyse sur toile de platine, et en cherchant à tenir compte des résultats américains ou anglais, nous aurions pu sim-

plifier la construction des dernières usines, installées vers la fin de la guerre.

Catalyseurs en toiles planes. — Ce nouveau type de montage a permis la construction d'unités puissantes, cette fois munies d'échangeurs de chaleur indépendants.

A Hœchst, en particulier, les Allemands ont employé des disques de 50 cm. de diamètre, formés de deux toiles superposées au contact, à fils de 6/100 de mm. de diamètre, et présentant 1100 mailles au centimètre carré; le tout était rendu rigide par un quadrillage de gros fils distants de 10 cm.

L'ensemble est tendu à travers un convertisseur de fonte de 80 cm. de haut, raccordé par des troncs de cône en fonte à la conduite des gaz, qui est seule calorifugée (*fig.* 5). Les gaz, à 12 0/0 d'ammoniaque, sont réchauffés à 200° par passage dans un échangeur multitubulaire où passent en sens contraire les produits de la réaction. Ils pénètrent à 200° dans le convertisseur et en sortent vers 650° seulement, grâce à l'absence de calorifuge destinée à compenser la forte teneur en ammoniaque du courant gazeux.

Chaque unité produit une tonne au moins d'acide nitrique par jour ; le rendement de la catalyse est de 90 0/0; la production au mètre carré de toile double n'est que de 5 tonnes seulement, mais l'immobilisation du platine est deux fois moins forte que dans le procédé Ostwald.

Il y a à Hœchst 224 de ces convertisseurs, avec un échangeur pour chaque groupe de 14 appareils; l'ammoniaque employée est fournies par l'usine Haber d'Oppau et sa pureté prolonge jusqu'à six mois la durée des catalyseurs.

Convertisseur Parsons. — C'est probablement le modèle le mieux compris, dans lequel on a profité de toute l'expérience du temps de guerre; il est par surcroît le moins coûteux à établir.

Le catalyseur Parsons est constitué par un cylindre de 4 couches de toile de platine, porté par un tube de nickel et fermé au fond par une plaque de nickel ou de quartz; sa hauteur est de 26 cm. et son diamètre de 22^{cm},5 (*fig.* 6). Cette lanterne de platine est placée au centre d'un cylindre de briques réfractaires laissant un espace vide intérieur de 52^{cm},5 de haut sur 37 cm. de diamètre, bientôt porté au rouge et qui rayonne sur le catalyseur. Le tout est entouré d'une chemise de tôle qui le raccorde aux conduites d'arrivée et d'évacuation des gaz.

On allume le mélange gazeux en descendant une flamme au contact du platine.

A cause du fort débit de l'appareil, il est nécessaire de travailler avec un mélange gazeux riche en ammoniaque, soit 10,5 0/0 environ, sinon le courant gazeux risquerait de « souffler » la flamme, malgré le grand nombre de toiles. On atteindrait alors un rendement de 94 0/0 pour une production journalière de 2,5 tonnes d'acide nitrique, de 90 0/0 pour une production de 3 tonnes.

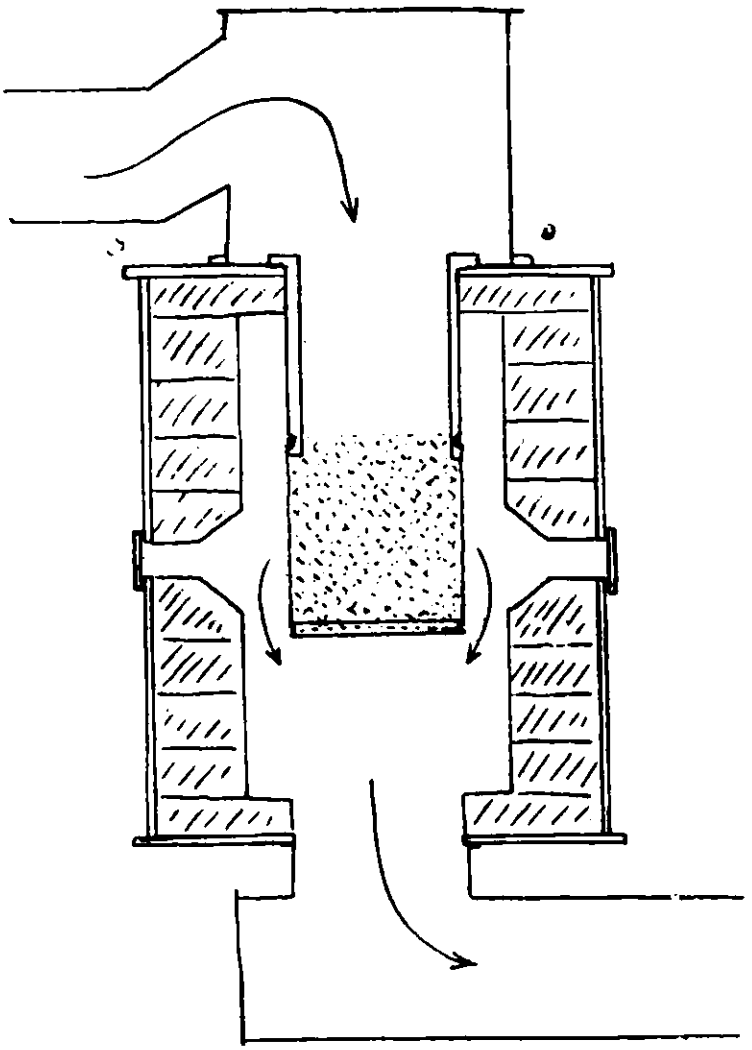


Fig. 6.

L'immobilisation du platine est réduite ici à 50 gr. par tonne d'acide, c'est-à-dire dix fois moins qu'avec les convertisseurs Ostwald. La réduction du nombre des unités et leur simplicité d'équipement font de ce type d'appareil le convertisseur probablement le plus avantageux.

Catalyseurs d'Oppau. — A l'usine d'ammoniaque synthétique d'Oppau, où tout est énorme, les convertisseurs battent également tous les records de dimension ; on a donc dû y renoncer à l'emploi

du platine, en faveur de l'oxyde de fer spécialement activé, comme nous l'avons déjà signalé.

Dans l'atelier d'oxydation, se trouvent 20 unités de conversion, dont les dernières, en construction en 1919, sont d'un type encore amplifié.

Chaque appareil est constitué par une caisse de tôle de 4 m. environ de diamètre et 5 m. de haut, calorifugée extérieurement et garnie intérieurement de réfractaires. (*fig.* 7).

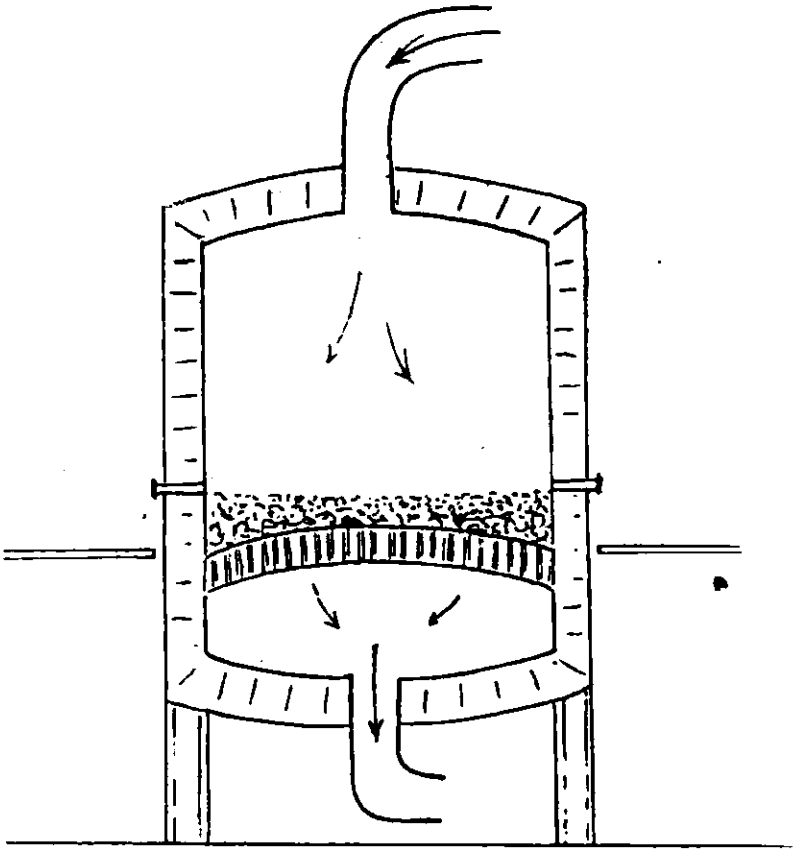


Fig. 7.

Au premier tiers inférieur est établie une voûte formée de briques perforées sur lesquelles on dépose une couche de catalyseur en gros grains pour racheter la courbure, puis une épaisseur de 20 à 30 cm. de grains plus fins.

Les gaz, à 8 0/0 de NH^3, sont réchauffés au préalable à 300° à l'aide d'un échangeur; ils restent un temps relativement considérable au contact du catalyseur, et brûlant à 700-800°, fournissent un rendement d'environ 90 0/0. Si l'atelier est susceptible de brûler la totalité de l'ammoniaque produite par l'usine, chaque unité possède une capacité de production de 35 tonnes, soit 3 tonnes au mètre carré.

III. — *Absorption des vapeurs nitreuses.*

L'industrie de l'acide nitrique synthétique par combustion de l'ammoniaque paraît s'être directement inspirée à ses débuts des procédés de condensation adaptés aux fours à arc, bien qu'elle eût à traiter des gaz 6 à 8 fois plus riches en oxydes d'azote.

Le besoin d'une production immédiate, imposée par la guerre, n'a pas laissé aux belligérants le temps d'étudier au préalable la question de l'absorption dans ce cas particulier, et l'on est allé au plus pressé, copiant à grands frais les installations qui avaient fait leurs preuves en Norvège. Du côté des alliés même, on a compliqué quelque peu le problème en cherchant à récupérer la totalité des gaz à l'état d'acide nitrique libre.

Les Allemands, qui se sont moins embarrassés des solutions élégantes, n'ont pas mieux fait que nous; et l'énormité de leur production en acide nitrique synthétique les a obligés à adopter partout le principe de l'arrosage alcalin en queue; et même, pour ne pas développer outre mesure la construction de leurs tours d'absorption, ils ont dû consentir à transformer 25 0/0 de leur production en nitrate de soude, remplaçant les tours multiples de queue par des tours à arrosage alcalin, comme en Norvège.

De toute façon, les gaz sortant des convertisseurs sont amenés par des conduites de fonte ou d'aluminium, dont la température ne doit pas descendre au-dessous de 125°, afin d'éviter les condensations dangereuses pour le métal. Ils sont ensuite refroidis aux environs de 40°, soit par passage lent dans des tubes de grès ou en ferro-silicium, refroidis par l'eau, qui condensent 15 0/0 de la production sous forme d'acide faible, soit, comme il est pratiqué à Hœchst, par laminage rapide entre 2 cylindres d'aluminium concentriques, distants de 1 cm. et refroidis à l'eau courante. Dans ce dernier cas, on ne condense guère que de l'eau, à cause du temps insuffisant laissé pour l'oxydation du bioxyde d'azote des gaz chauds et de la teneur trop faible en oxygène (gaz initiaux à 12 0/0 d'ammoniaque).

Les gaz, ramenés ainsi à 40-50°, et mélangés au besoin avec un peu d'air neuf, sont alors admis dans les tours d'absorption.

Dans toutes les usines d'acide nitrique synthétique on retrouve ici la réplique plus ou moins modifiée des tours norvégiennes, généralement réalisée en briques, à cause de la pénurie assez générale en quartzite résistante aux acides, qui abonde par contre en Scandinavie.

La fragilité relative de ces tours formées de petits éléments ne leur permet pas de résister aux pressions latérales, et, presque partout, le remplissage en quartz est remplacé par un empilage régulier de petits cylindres analogues à ceux d'un Glover, ou de briques creuses à surface ondulée pour augmenter la surface de contact entre le gaz et les liquides. On est loin cependant d'arriver à un résultat comparable à celui des tours norvégiennes et le volume des tours nécessaires est ici, chose curieuse, beaucoup plus grand à production égale.

Occupant presque toute la hauteur dans les tours cylindriques françaises ou allemandes, ces remplissages sont réduits au tiers dans la plupart des tours carrées américaines. On peut ainsi faire alterner des zones d'arrosage intensif et de circulation rapide avec des zones de repos relatif, jouant le rôle de tours d'oxydation, accélératrices de l'absorption.

Les tours françaises, destinées au début à capter par série 10 tonnes d'acide nitrique par jour, étaient au nombre de 7, disposées en file : copie textuelle de l'installation de Vilvorde.

Hautes de 12^{m},50, et d'un diamètre intérieur de 4^{m},50, placées sur un socle de 2^{m},50, elles contenaient un remplissage d'une hauteur utile de 8 m., en briques creuses, sur lequel les acides d'arrosage étaient remontés par de multiples monte-jus automatiques. Ces liquides furent refroidis plus tard (tardivement même, pourrait-on dire) par circulation dans des serpentins d'aluminium arrosés extérieurement, de façon à accélérer l'oxydation et l'absorption du bioxyde d'azote.

Une partie des acides passait de façon automatique à la tour suivante et cheminait peu à peu jusqu'à la tour de tête, où l'on soutirait un acide à 50 0/0 tandis qu'on alimentait la dernière tour avec de l'eau.

Au bout d'un temps de contact voisin de 30 minutes, 97 0/0 de l'azote oxydé étaient ainsi condensés, dont 75 0/0 dans les quatre premières tours ; mais on payait cette absorption presque intégrale au prix d'une dépense de 300.000 briques dont certaines moulées et cuites spécialement, et d'une maçonnerie, qui, avec les fondations et le remplissage, pesait environ 1.800 tonnes.

En Allemagne, l'application d'un pareil procédé aurait exigé la construction de 1.500 tours analogues, c'est-à-dire de plus de 400.000 tonnes de maçonnerie. Pour tourner la difficulté, il fut décidé, comme nous l'avons dit, que 25 0/0 de la production seraient retenus à l'état de nitrate, en solution destinée à être évaporée à l'aide de la chaleur de combustion de l'ammoniaque.

On arrose donc les gaz de queue à l'aide d'une solution saturée de carbonate de sodium dans 2 tours consécutives. Dès que le liquide de la première s'acidifie, les nitrites qu'il contient sont transformés en nitrates et le bioxyde d'azote dégagé est absorbé dans la seconde; on soutire les nitrates et fait passer à leur place le liquide de queue qu'on remplace à son tour par une solution neuve de carbonate. L'application de cette méthode aurait réduit de moitié nos installations.

C'est de cette façon qu'à Hœchst on reçoit les gaz de 56 convertisseurs dans une série de 8 tours, dont 2 alcalines. Ces tours sont coupées au milieu par une cloison verticale qui force les gaz à effectuer le parcours de chaque moitié en sens inverse. Des pompes rotatives en ferrochrome, beaucoup plus faciles à surveiller que des monte-jus, permettent la circulation des liquides.

Avec leurs $12^{m},50$ de hauteur utile, sur 6 m. de diamètre, ces tours sont l'équivalent de 3 tours françaises; l'installation fournit par jour 40 à 50 tonnes d'acide libre par file de tours, et l'on ne perd que 5 0/0 de vapeurs nitreuses.

Cette production au mètre cube de remplissage est bien supérieure à celle des usines françaises — mais avec moins bon rendement — grâce à la concentration relative des gaz dans les tours acides, grâce aussi à la réfrigération énergique des liquides d'arrosage en tête et en queue.

Les mêmes principes sont appliqués à Oppau, où les tours atteignent 25 m. de hauteur utile, mais sont cette fois remplies de quartz concassé qui améliore encore les contacts. Une tour d'oxydation de 15 m. précède la file de tours, réduite à six, dont deux alcalines.

On peut se demander s'il n'y a pas une erreur de principe, dans les installations françaises, à vouloir traiter d'un bout à l'autre, et de la même façon, des gaz dont la composition varie de 250 gr. à 1 ou 2 gr. d'acide nitrique récupérable au mètre cube.

Dans les installations initiales, les trois dernières tours seules traitent des gaz dilués, comme les tours norvégiennes qui ont inspiré tout l'ensemble, et leur travail se fait dans des circonstances d'utilisation du cube beaucoup moins avantageuses, à cause de la température des gaz et de la nature des remplissages, et ce, malgré une durée de contact quatre fois plus grande.

Dans les premières tours, par contre, passent des gaz riches qui seraient captés beaucoup plus vite si on abaissait assez leur température autrement que par l'intermédiaire des liquides ; l'oxydation du bioxyde d'azote serait alors très notablement accélérée

en même temps que sa fixation à l'état d'acide nitrique. Il paraissait donc tout indiqué de les remplacer par de petites tours moins coûteuses, en segments de grès de 1 m. de diamètre, à remplissage incoordonné et à parois minces, du type de celles des usines à mélinite, et que l'air ambiant refroidit jusqu'à leur centre. On pouvait même envisager la construction de petites tours en ferrosilicium conducteur, réduisant au minimum les surchauffes centrales.

Adoptées d'abord en Italie, puis plus tardivement en France, ces idées permettront une simplification notable des organes d'absorption, en réduisant l'emploi des grosses tours au traitement des gaz de queue.

IV. — *Concentration des acides.*

L'étude détaillée de la concentration des acides nitriques nous entraînerait beaucoup trop loin.

Nous nous contenterons de dire qu'il ne paraît pas qu'on ait réalisé cette opération par préconcentration préalable, malgré quelques essais, que M. Kaltenbach a pu faire à Toulouse, et en dépit de l'économie de combustible qui en serait probablement résultée.

Presque toujours l'opération a été faite en colonne, à la manière classique; l'appareil recevant à la partie supérieure un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique faible, à la base un jet de vapeur sous pression qui réchauffe et dilue l'acide sulfurique résiduaire, facilitant ainsi l'élimination des dernières traces d'acide nitrique.

En général, en France, la dépense en acide sulfurique est de 2.5 à 3 fois le poids d'acide synthétique des tours, et l'on distille alors de l'acide nitrique titrant 85 0/0 en moyenne, tandis qu'on recueille à la base de l'appareil un acide sulfurique à 70-75 0/0 qu'il faut reconcentrer.

Une colonne de 6 m. de hauteur utile et de 45 cm. de largeur intérieure produit par jour 6 à 8 tonnes d'acide nitrique concentré, avec un rendement final de 85 à 87 0/0 par rapport à la quantité dérivant théoriquement de l'ammoniaque envoyée à la catalyse oxydante.

En Allemagne, à Hœchst en particulier, on a poussé la proportion d'acide sulfurique à cinq fois celle de l'acide nitrique synthétique ; on distille alors un produit presque anhydre, mais la quan-

tité d'acide sulfurique en circulation dans l'usine se trouve ainsi considérablement augmentée.

En tout cas, si l'on veut se faire une idée complète de la physionomie d'une usine à acide nitrique synthétique du temps de guerre, il faut se la figurer comme complétée par une importante installation de concentration sulfurique, dont la marche majore d'autant les frais de première installation et de fabrication, et dans laquelle la consommation de charbon atteint facilement 15 à 20 0/0 du poids de l'acide nitrique concentré produit.

Conclusion.

On peut se demander quel sera le sort respectif des différents procédés de synthèse de l'acide nitrique.

Le procédé par l'arc, gros gaspilleur d'énergie, mais absolument indépendant des crises de matières premières et en particulier des crises de combustible, subsistera certainement localisé aux pays septentrionaux, en Norvège ou en Islande, surtout si l'on ne trouve pas d'autre utilisation importante des ressources hydrauliques de ces pays. Il n'intéressera jamais qu'indirectement la France du temps de paix, surtout si nous mettons au point l'un des procédés de synthèse directe de l'ammoniaque.

Il serait cependant ingrat de ne pas reconnaître les services qu'il nous a rendus pendant la guerre et d'oublier l'attitude à notre égard de la Société Norvégienne de l'azote, dont le Conseil d'Administration comprenait d'ailleurs certains de nos plus éminents compatriotes.

Par contre, la combustion catalytique de l'ammoniaque nous fournirait dès maintenant presque tout l'acide nitrique nécessaire à notre défense ; elle se présente comme le procédé d'avenir dans la plupart des pays. Si même notre forte capacité de production en cyanamide était renforcée bientôt par nos fours à coke rebâtis de la région dévastée et par des usines à ammoniaque synthétique, nous pourrions nous dispenser des autoclaves coûteux où l'on décompose la cyanamide, que l'agriculture absorberait directement, et le prix de l'acide nitrique synthétique baisserait notablement.

Mais il parait évident que, dans cette direction, l'unification des procédés de combustion s'impose, et qu'il faut viser à une plus grande simplicité de montage des usines, surtout en France.

Bien qu'il soit délicat de pronostiquer en matière industrielle, on peut attendre et même souhaiter la création de convertisseurs

de forte capacité, travaillant avec des toiles de platine multiples, et peut-être même avec des oxydes métalliques, comme à Oppau. Dans la première catégorie, les convertisseurs du type Parsons devraient être essayés de préférence.

Il faudra nous efforcer également de simplifier les systèmes d'absorption, en opérant la récupération des vapeurs nitreuses riches dans des organes de taille réduite, fortement refroidis, et réduire ainsi l'importance des grosses tours, si coûteuses ; peut-être même pourra-t-on, dans les usines de nitration, remplacer l'eau d'arrosage des tours par de petites eaux sulfuriques récupérées, et amorcer ainsi la préparation des mélanges sulfonitriques employés dans la dinitration et la nitration,

Enfin, en vue d'une économie possible de charbon, il y aura lieu de développer et de perfectionner les procédés de préconcentration, l'eau se séparant à bien meilleur compte de l'acide nitrique que de l'acide sulfurique dépensé dans sa concentration en colonne.

Sans doute, la réalisation de ce programme entraînera une refonte assez profonde des installations françaises actuelles, mais ce ne sera pas trop payer la sécurité que nous procurera la mise au point définitive d'un instrument de travail et de défense, que d'autres avaient su préparer comme instrument d'attaque.

30 avril 1920.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 JUIN 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. STAHRFOSS, chimiste à la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, 10, rue du Fecheray à Suresnes (Seine).

M. le Dr Stanislas HEMPEL, chimiste à la Compagnie nationale de matières colorantes et de produits chimiques, 10, rue du Fecheray à Suresnes (Seine).

Mlle Renée BONET, 24, rue Matignon, Paris, 8e.

M. Pierre GÉRALD, 50, rue Vavin, Paris, 6e.

M. Patrick H. GALLAGHER, 51, rue d'Assas, Paris, 6e.

Est nommé membre non résidant :

M. le professeur CASARES Y GIL, Facultad de Farmacia, calle de la Farmacia à Madrid (Espagne).

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Florent-Robert MANOUVRIEZ, 2, rue du Thouron, à Grasse (Alpes-Maritime) présenté par MM. SOMMELET et KOEHLER.

M. Émile MARTIN-SANS, préparateur à la Faculté des Sciences, 21, allée Saint-Michel, à Toulouse (Haute-Garonne), présenté par MM. SABATIER et GIRAN.

M. le Dr John THOMAS, director of Scottish Dyes, Ltd., Murrell Hill Works à Carlisle, Angleterre, présenté par Sir W. POPE et E. FOURNEAU.

Sur les acidylcétimines.

MM. Moureu et Mignonac ont étudié l'action des chlorures d'acides sur les combinaisons azotobromagnésiennes résultant de la condensation des nitriles avec les composés organomagnésiens; il résulte de leurs expériences que ces combinaisons se comportent comme des magnésiens affaiblis ; la réaction est limitée à une double décomposition, et l'on obtient les dérivés acidylés des cétimines (acydylcétimines) :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}NMgBr + R''COCl = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}NCOR'' + Mg\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ Cl \end{matrix}$$

Ces nouvelles substances, qui peuvent également prendre naissance dans l'action des anhydrides d'acides ou des chlorures d'acides sur les cétimines, sont facilement hydrolysables sous l'influence des acides dilués avec production en quantité théorique, d'une cétone, d'un acide et d'un sel ammoniacal.

Exemple :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N.COCH^3 + 2H^2O + HCl$$

$$= C^6H^5COC^2H^5 + CH^3COOH + NH^4Cl$$

L'eau ne les attaque que faiblement ; en solution alcaline l'hydrolyse est beaucoup plus lente qu'en milieu acide.

Les acidylcétimines se présentent généralement sous la forme de longues aiguilles prismatiques incolores.

Phényléthylacétylcétimine	f. à 126°
Phényléthylbutyrylcétimine.....	85,5
Phényléthylisovalérylcétimine	117
Phényléthylbenzoylcétimine	165
Phénylisobutylacétylcétimine	134
Phénylisobutylbenzoylcétimine.....	160

Les auteurs n'ont isolé jusqu'ici que l'une des deux formes stéréoisomériques que l'on peut prévoir.

Sur le chlorure de brome ; sa combinaison avec l'éthylène.

M. Delépine en son nom et en celui de M. Ville expose que l'éthylène se combine au chlorure de brome, qu'il soit dissous dans l'acide chlorhydrique au demi comme l'a indiqué Maxwell Simpson, ou employé à sec ou, enfin dissous dans le chlorobromure d'éthylène

préalablement obtenu. Il se forme principalement du chlorobromure d'éthylène.

L'intérêt de ces observations réside en ce que l'existence du chlorure de brome, en tant que combinaison chimique, n'a pu être établie par les investigations physicochimiques. Elles démontrent qu'il est des cas très rares, certes, mais possibles, dans lesquels les données physicochimiques ne suffisent pas pour justifier l'inexistence d'une combinaison.

Action des chloro-iodo-, bromo-iodo-. et diiodo-éthanes-1.2 sur les sulfures de sodium.

MM. Delépine et Ville ayant fait réagir le chloro-iodure d'éthylène $ClCH^2.CH^2I$ sur le sulfure neutre de sodium, n'ont pas obtenu le corps $(ClCH^2.CH^2)^2S$ que la grande réactivité de l'iode aurait laissé prévoir; ils ont constaté simplement la formation d'éthylène et de soufre accompagnant l'iodure et le chlorure de sodium, tout comme si le chlore et l'iode avaient été libres. Le bromoiodoéthane et le di-iodo-éthane réagissent de même. Si on emploie du sulfhydrate, il se sépare en même temps que l'éthylène, de l'hydrogène sulfuré et du soufre.

Préparation des homologues de la glycérine; butane-, pentane- et hexane-triols-1.2.3.

De même que l'acroléine s'obtient par déshydratation de la glycérine, M. Raymond Delaby a pensé qu'à partir des homologues de la glycérine, il pourrait préparer les aldéhydes éthyléniques R-CH=CH-CHO.

Il s'est donc attaché à trouver une méthode pratique de préparation de ces glycérines. Le procédé consiste à condenser l'acroléine avec un organo-magnésien R-Mg-X, puis à fixer une molécule de brome sur les alcools secondaires non saturés obtenus $R\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2$; on passe aux glycérines $R\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$, par l'intermédiaire des acétines en hydrolysant celles-ci par l'eau sous une pression de 2 atm. (134°).

Les trois premiers alcools de la série ont été obtenus en faisant réagir un léger excès de magnésien (1 mol. 2) sur l'acroléine (1 mol.). Wohl et Losanitch (*D. ch. G.*, t. **41**, p. **3621**; **1908**) avaient préparé le vinylméthylcarbinol en condensant, au contraire, un excès d'acroléine avec l'iodure de méthylmagnésium; il n'y a pas de rendement indiqué dans leur mémoire. Le rendement

calculé par rapport à l'acroléine a été de 30 0/0 de la quantité théorique. Le vinyléthylcarbinol a été préparé par Wagner (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. **16**, p. 319 ; 1884) en condensant l'acroléine avec le zinc-éthyle et par Kohler (*Am. chem. Journ.*, t. **38**, p. 525; 1907) en utilisant le bromure d'éthylmagnésium en très grand excès. Ce dernier indique avoir obtenu un rendement de 79 0/0 ; l'auteur après plusieurs répétitions des expériences de Kohler n'a jamais dépassé 57 0/0. Le vinylpropylcarbinol préparé par la même méthode n'avait pas encore été signalé.

Dans la préparation de tous ces alcools, M. Delaby a trouvé, outre l'alcool cherché, une fraction qui distille sous pression réduite avec une constance du point d'ébullition telle qu'il est vraisemblable de penser qu'il s'agit d'un deuxième corps pur. L'acétylation y décèle au moins une fonction alcool. M. Douris (Thèse de doctorat ès sciences 1913, p. 35) a isolé des fractions identiques dans la préparation des vinyléthyl- et vinylisobutylcarbinols.

La bromuration des alcools non saturés s'effectue simplement en milieu acétique (3 fois le poids de l'alcool employé) et en refroidissant par un mélange de glace et de sel.

Dans la solution acétique du dérivé bibromé R-CHOH-CHBr-CH^2Br (1 mol.), on introduit un peu plus de 2 mol. d'acétate de potassium et l'on chauffe à reflux à douce ébullition environ 15 h., extension de la méthode donnée par Swarts (*Rec. T. ch. P.-B.*, t. **33**, p. 253 ; 1914) pour la préparation de la diacétine du glycol. On distille dans le vide à sec pour séparer le bromure de potassium et rectifie. L'analyse des produits isolés a montré qu'on se trouve en présence de mélanges de di- et tri-acétines, la fonction alcool des dérivés R-CHOH-CHBr-CH^2Br s'éthérifiant partiellement au cours de l'opération.

De plus, il est facile de préparer les triacétines pures à partir de ces mélanges en les traitant à l'ébullition pendant 6 h. par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. La détermination des indices de saponification a donné les chiffres suivants : triacétines du butanetriol-1.2.3, 76,9 0/0 d'acide acétique; du pentanetriol, 72,9 ; de l'hexanetriol, 69,5 ; les chiffres théoriques sont respectivement 77,5, 73,1 et 69,2.

L'hydrolyse de ces acétines a été effectuée par l'eau à l'autoclave à 134° ; on sépare l'eau et l'acide acétique par distillation sous pression réduite et l'on obtient les glycérines à peu près pures renfermant des quantités d'acide acétique de l'ordre du

centième ; malgré cette impureté, la propylglycérine a cristallisé dans les quelques heures qui ont suivi sa préparation.

Pour éliminer les dernières traces d'acide, on renouvelle le traitement à l'autoclave en ajoutant à la solution de glycérine un peu plus que la quantité théorique de chaux ; la chaux en excès est précipitée par l'anhydride carbonique et après ébullition et filtration, la solution renfermant une petite quantité d'acétate de calcium est rectifiée sous pression réduite.

Dans ces recherches, les corps nouveaux suivants ont été préparés : *vinylpropylcarbinol* (hexène-1-ol-3), Eb. = 133-134° ; *propylglycérine* (hexanetriol-1.2.3), Eb. = 167°,5-168° sous 14 mm. ; sa *triacétine* bout à 157-159° sous 15 mm.

La série de réactions suivie pour la préparation de ces trois glycérines a donné des résultats suffisamment encourageants pour permettre l'extension de cette étude ; l'auteur se propose de la poursuivre en s'attachant également à celle des fractions de queue de la préparation des alcools R-CHOH-CH = CH^2 et des dérivés bibromés R-CHOH-CHBr-CH^2Br.

Sur les alcools du type cinnamique.

A l'occasion de la communication de M. R. Deiaby, M. Valeur fait connaître les résultats d'une étude entreprise avant la guerre en collaboration avec M. Luce, étude qui n'a pas été continuée.

MM. A. Valeur et E. Luce s'étaient proposé de préparer synthétiquement des alcools aromatiques non saturés du type cinnamique. Ils portèrent d'abord leurs investigations sur l'alcool cinnamique.

La synthèse de cet alcool a déjà été réalisée par M. Barbier par l'hydrogénation au moyen du fer et de l'acide acétique, du dérivé diacétylé de l'aldéhyde cinnamique.

MM. A. Valeur et E. Luce ont pris pour base des observations de M. Charon (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 7, p. 86 ; 1910) et de MM. J. Dupont et Labaume (*Bull. Scientif. Roure-Bertrand fils*, 1910, p. 34). M. Charon a montré que le bromure de l'alcool cinnamique traité en solution méthylique ou éthylique à 80 0/0 par un sel alcalin faible tel que le cyanure ou le bicarbonate de potassium donne comme produit principal l'éther oxyde de l'alcool phényl-allylique C^6H^5-CH$<^{OR}_{CH=CH^2}$.

D'autre part, MM. J. Dupont et L. Labaume en traitant le chlorure de l'alcool cinnamique par le nitrate d'argent en solution

alcoolique obtinrent quatre composés différents : l'alcool cinnamique et son éther oxyde, l'alcool α-phényl-allylique et son éther oxyde.

Ces travaux établissent qu'il est facile de passer de l'alcool cinnamique à son isomère secondaire, l'alcool phénylallylique. MM. A. Valeur et E. Luce ont tenté d'opérer la réaction inverse. Ils ont préparé l'alcool phénylallylique suivant les données de MM. Klages et Klenk (*D. ch. G.*, t. **39**, p. **2555**) par l'action de l'acroléine sur le bromure de phénylmagnésium.

Cet alcool, traité successivement par HCl puis l'acétate d'argent et finalement la potasse, a fourni de l'alcool cinnamique caractérisé par son point de fusion et celui de son bromure. On obtient également de l'alcool cinnamique en soumettant l'alcool phénylallylique à l'action de SO^4H^2 étendu.

En condensant l'acroléine avec le chlorure de cyclohexylmagnésium, MM. A. Valeur et E. Luce ont obtenu l'*alcool cyclohexylallylique* C^6H^{11}-CHOH-CH = CH^2, $Eb_{12} = 91°$ dont l'*éther acétique* bout à 94-96° sous 12 mm. et possède une odeur agréable de cumin et dont le *bromure* fond à 74°. Les essais d'isomérisation de cet alcool sont restés sans résultat.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 71. — Sur la Pelletiérine et la Méthylpelletiérine par M. Georges TANRET.

(25.5.1920).

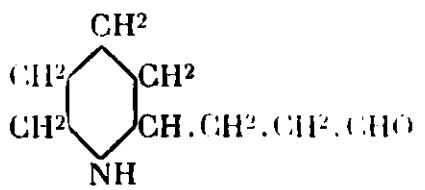
La pelletiérine, l'isopelletiérine, la méthylpelletiérine et la pseudopelletiérine forment une série de quatre alcaloïdes que Ch. Tanret découvrit en 1878 dans l'écorce de grenadier (Punica granatum) (1) et dont à cette époque il établit la formule et indiqua les principaux caractères (2).

Le problème de leur constitution fut abordé pour la première fois par Ciamician et Silber (1892-1896) qui, étudiant la pseudopel-

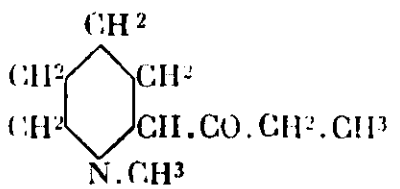
(1) Ch. Tanret, *C. R.*, 1878, t, **86**, p. 1270 : t. **87**, p. 358.

(2) Ch. Tanret, *C. R.*, 1879, t. **88**, p. 716, (pseudopelletiérine) ; 1880, t. **90**, p. 697 (méthylpelletiérine, pelletiérine et isopelletiérine).

letiérine, la base la plus stable et la seule cristallisée de la série, montrèrent que celle-ci peut être regardée comme un homologue supérieur de la tropinone. C'est tout récemment que Hess et Eichel entreprirent l'étude systématique des trois autres alcaloïdes (1), dont Piccinini (1899) avait déjà reconnu la nature pipéridinique du noyau. Dans une série d'importants travaux, les deux auteurs allemands furent appelés à considérer la pelletiérine, base secondaire, comme la pipéridyl-2-propaldéhyde, c'est-à-dire comme l'aldéhyde de la conicine (I). Quant à la méthylpelletiérine, base tertiaire, c'est d'après eux la méthyl-pipéridyl-propanone-1, dérivé méthylé à l'azote d'une forme isomérique de la pelletiérine primitive (II), constitution qui est, à très peu près, celle d'un homologue supérieur de l'hygrine des feuilles de coca, ou plus exactement celle d'une cétone dérivée de la méthylconhydrine.



(I).



(II).

Pelletiérine.

Cependant, au cours de leurs recherches, Hess et Eichel n'arrivèrent pas à isoler l'alcaloïde doué de pouvoir rotatoire que Ch. Tanret avait décrit en 1880 sous le nom de pelletiérine, et à la suite de leur échec, ils se crurent en droit de nier son individualité. D'autre part, n'ayant retiré du grenadier que la base inactive appelée par Tanret isopelletiérine, Hess et Eichel proposèrent de rayer ce nom d'isopelletiérine de la nomenclature chimique et de lui substituer le nom de pelletiérine. Cette double conception ne saurait être acceptée. Les faits suivants, en effet, complètent les données indiquées par Ch. Tanret il y a quarante ans et établissent une fois de plus, s'il en était besoin, l'existence de la pelletiérine, base douée de pouvoir rotatoire et dont les sels et dérivés bien définis sont eux aussi optiquement actifs.

I. Le *sulfate* de pelletiérine se prépare facilement à partir du mélange des quatre sulfates d'alcaloïdes, d'après la méthode donnée par Ch. Tanret. On commence par éliminer la pseudo et la méthylpelletiérine par un double traitement au bicarbonate de soude et au chloroforme, — le second traitement étant destiné à enlever les traces de ces deux alcaloïdes qui ont pu échapper au

(1) Hess et Eichel, *D. ch. G.*, t. 50, 1917, p. 368, 380, 1192, 1386.

premier —; on ajoute un excès de soude à la liqueur restante et l'on s'empare des deux autres alcaloïdes par agitation au chloroforme, puis neutralisation de celui-ci par SO^4H^2 à 40 0/0. La solution des deux sulfates, portée dans un mélange de glace et de sel, abandonne une première cristallisation de sulfate de pelletiérine: la liqueur, débarrassée de ses cristaux, puis concentrée à très douce chaleur et placée dans le vide sulfurique, se prend en miel épais: on obtient ainsi la cristallisation du reste du sulfate de pelletiérine, alors que le sulfate d'iso est incristallisable. Les cristaux séparés à la trompe, purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'eau ou dans un mélange d'alcool à 98° et d'éther, sont lavés avec de l'alcool-éther et mis à sécher à l'air.

Le sulfate ainsi obtenu cristallise avec 3 molécules d'eau, soit que la cristallisation ait eu lieu en milieu aqueux à — 15° ou à la température ordinaire, soit que le sel ait recristallisé dans un mélange d'alcool à 98° et d'éther. Maintenu à 100°, il a perdu, dans les trois cas, 13,2-13 et 12,7 0/0: théorie, 12,44. Néanmoins si on le porte quelques heures à 105-110°, on trouve des pertes de poids légèrement supérieures, pouvant monter à 15 0/0, ce qui pourrait faire hésiter, pour la détermination de l'eau de cristallisation, entre 3 et 4 H^2O; mais en même temps le sel a jauni fortement et fondu partiellement: dans ces conditions, en effet, le sulfate, ainsi que l'avait déjà signalé Ch. Tanret, perd une partie de sa base qui se volatilise et sa réaction devient franchement acide au tournesol. Le dosage de l'acide sulfurique montre que l'on a bien affaire au sel à 3 H^2O: dans les trois cas il a donné une teneur en SO^4H^2 égale à 22,75-22,42 et 22,33 et 22,63 0/0; pour $(C^8H^{15}NO)^2SO^4H^2,3H^2O$ calculé 22,58 (1 gr. sulfate a donné $0^{gr},541$-$0^{gr},533$ et $0^{gr},531$-$0^{gr}.548$ SO^4Ba). La perte d'eau est totale sur l'acide sulfurique et à froid: trouvé: 12,5 et 12,7 0/0. Pour le sulfate effleuri, on a trouvé une teneur en SO^4H^2 égale à 25,45 0/0: calculé 25,79.

Le sulfate, très stable à l'air, est extrêmement soluble dans l'alcool et dans l'eau: 1 partie se dissout, à 12°, dans environ la moitié de son poids d'eau.

En tube effilé fermé, il fond à 100° dans son eau de cristallisation; déshydraté, il fond à 133-135°.

Son pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, est de $\alpha_D = -30°,3$. ($P = 1$ gr.; $V = 13$ cc,; $\alpha = -4°,40'$; $l = 2$). Il a été trouvé constant pour des concentrations comprises entre 4 et 10 0/0 (1).

(1) En lui appliquant la méthode des bitartrates, Hess et Eichel ont dédoublé,

Le sulfate de pelletiérine, de réaction amphotère au papier de tournesol, se comporte à la phtaléine du phénol comme possédant une très faible acidité, de sorte que les titrages acidimétriques de la base, avec ce dernier indicateur, devraient subir une correction de un demi-centième par défaut ($0^{gr},50$ dissous dans 20 cc. eau, ont exigé 1 cc. NaOH $\frac{N}{10}$ pour que le virage rouge de la phtaléine commence à apparaître).

Il est susceptible de former avec le sulfate d'isopelletiérine, lui-même incristallisable, un sel double cristallisé lorsque les deux sulfates sont en proportions sensiblement égales. C'est celui que l'on obtient en desséchant à fond sur l'acide sulfurique le mélange des deux sulfates, qui se présente alors sous forme d'une masse cristalline homogène dont le pouvoir rotatoire est voisin de α_D—20°. Ce sel double est dissociable par les solvants : en effet, si on le dissout dans l'alcool puis qu'on ajoute de l'éther, on provoque une cristallisation de sulfate à pouvoir rotatoire d'autant plus élevé que la quantité d'alcool employé a été plus grande : avec suffisamment d'alcool, on obtiendra de premier jet le sulfate à α_D—30°,3.

Les écorces de grenadier contiennent par kilo 2 gr. à $2^{gr},50$ environ de sulfates de pelletiérine et d'isopelletiérine dont le mélange renferme $0^{gr},70$ à 1 gr. de sulfate de pelletiérine (1). Les rendements sont souvent de beaucoup inférieurs à ces chiffres et susceptibles d'assez larges variations selon les conditions de récolte, de sélection et de conservation des écorces.

Le *chlorhydrate* s'obtient par double décomposition entre le sulfate et $BaCl^2$. Il cristallise par concentration de sa solution aqueuse : on le fait recristalliser dans un mélange d'alcool absolu et d'éther. Il répond à la formule $C^8H^{15}NO,HCl$: trouvé HCl 20,56 ; calculé : 20,41 [$0^{gr},993$ ont donné $0^{gr},797$ AgCl]. En tube effilé fermé il fond vers 145°. Son pouvoir rotatoire, en sol. aqueuse, est de α_D —41°,2. [P = $1^{gr},025$; V = 13 ; α = — 6°,30′; l = 2].

Le *bromhydrate* s'obtient par double décomposition entre le sulfate et $BaBr^2$. Il cristallise en longues aiguilles de sa solution aqueuse concentrée : on le fait recristalliser dans un mélange d'alcool absolu et d'éther. Il répond à la formula $C^8H^{15}NO,HBr$:

au moins partiellement, l'isopelletiérine de Tanret (on pelletiérine racémique) en ses composants actifs. La base gauche leur a donné un sulfate lévogyre n'ayant que α_D — 5°,3 (*D. ch. G.*, 1918, t. 51, p. 741). Ce sulfate, du resto, n'a pas été obtenu cristallisé.

(1) Le rendement en sulfate de pseudopelletiérine est en moyenne de $1^{gr},50$ à 2 grammes au kllo.

trouvé : HBr 36,39 ; calculé : 36,49 [1^{gr},02 ont donné 0^{cc},857 AgBr]. Son pouvoir rotatoire, en sol. aqueuse, est de α_D — 32°,5 [P = 1 gr. ; V = 13 cc. ; α = — 5° ; l = 2]. En tube effilé fermé, il fond à 137-140°.

Le *nitrate* s'obtient par double décomposition entre le sulfate et $(NO^3)^2Ba$: il cristallise facilement de ses solutions aqueuses concentrées. Il répond à la formule $C^8H^{15}NO,NO^3H$. L'Azote trouvé : 13,94 ; calculé : 13,72 (matière 0^{gr},198 : N sur eau 23^{cc},6 ; H = 760 ; t = 15°). En tube effilé fermé il fond à 82-85°. Son pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, est de α_D — 34°,8 [P = 0^{gr},997 ; V = 13 cc. ; α = — 5°,20' ; l = 2].

Ces trois derniers sels sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool, et plus ou moins hygrométriques à l'air.

Le *picrate* se prépare en ajoutant une solution saturée tiède d'acide picrique à une solution concentrée de sulfate de pelletiérine. Belles aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'eau, qu'on fait recristalliser par redissolution à chaud dans l'alcool faible. Il fond en bloc Maquenne à 131-132° et répond à la formule $C^8H^{15}NO,C^6H^3N^3O^7$. Azote trouvé : 15,33 ; calculé : 15,13 ; (matière 0^{gr},204 ; N sur eau 26^{cc},6 ; H = 760 ; t = 14°).

Le *chloroplatinate*, obtenu par addition de $PtCl^4$ à une solution de chlorhydrate de pelletiérine, se dépose en beau cristaux rouges, de formule $(C^8H^{15}NO,HCl)^2PtCl^4$. Pt trouvé : 28,33 ; calculé : 28,38. Il fond au bloc Maquenne à 214-216° en se décomposant.

Le *silicotungstate* se précipite sous forme d'une poudre blanche micro-cristalline lorsqu'à une solution bouillante de sulfate de pelletiérine à 1/100 on ajoute goutte à goutte une solution étendue d'acide silicotungstique. Il répond à la formule $(SiO^2,12\ TuO^3,2H^2O,4\ C^8H^{15}NO)2H^2O$ et perd facilement ses deux molécules d'eau de cristallisation à 100°. Perte : 1,1 0/0 ; calculé : 1,03. Cendres ($SiO^2 + TuO^3$) du corps anhydre 82,4 ; calculé : 82,58.

La *pelletiérine* elle-même se prépare aisément à partir de son sulfate en déplaçant la base par un alcali. Ses principaux caractères ont été décrits par Ch. Tanret. Ainsi que ses sels, l'alcaloïde est lévogyre : comme il ne peut être distillé sans se racémiser plus ou moins complètement, la détermination de son pouvoir rotatoire a été effectuée de la façon suivante. A une solution aqueuse et concentrée du sulfate placée sous une couche d'éther, on ajoute un léger excès de NaOH à 30 0/0 et par une agitation immédiate on fait passer la base dans l'éther. On lit la déviation polarimétrique de la solution éthérée : d'autre part, un volume

connu de cet éther est agité avec un excès de $SO^4H^2 \frac{n}{1}$ qu'on titre ensuite en retour, avec de la soude normale, en présence de phénolphtaléine. On a ainsi trouvé pour la base libre $\alpha_D = -31°,1$ [$P = 1^{gr},23$; $V = 20$ cc.; $\alpha_D = -3°,50'$; $l = 2$]. Ce pouvoir rotatoire est un peu plus faible pour l'alcaloïde dissous dans l'eau, ou plutôt dans l'alcool à 30° (évaporation lente de l'éther par un courant d'hydrogène en présence d'eau) et a été trouvé égal à $-27°,8$ [$P = 1^{gr},078$; $V = 30$ cc.; $\alpha_D = -1°$; $l = 1$].

La pelletiérine, ainsi qu'il a déjà été signalé, brunit au contact de l'air pour donner ultérieurement des produits résineux rougeâtres, insolubles dans l'éther et dans l'eau, et solubles dans l'alcool.

Quelques dérivés organiques de la fonction amine ou de la fonction aldéhyde ont permis de retrouver dans leur molécule l'activité optique de l'alcaloïde primitif.

L'*acétylpelletiérine* a été préparée en traitant le sulfate de pelletiérine par NaOH à 1/3 en grand excès, puis ajoutant goutte à goutte, et en refroidissant, le double de son poids de chlorure acétique. On épuise ensuite à l'éther: celui-ci, sensiblement coloré, est nettoyé par agitation avec qques gouttes d'HCl à 1/10, puis, après séparation du liquide, il est desséché sur CO^3K^2 sec; on l'évapore ensuite à basse température. On obtient ainsi une huile très fluide, jaune paille, fortement alcaline au tournesol, très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, qui en solution éthérée à 1/15 a un pouvoir rotatoire dextrogyre de $\alpha_D + 32°,6$. Si on la distille dans un courant d'hydrogène, une portion se résinifie et devient insoluble dans l'éther tandis que la plus grande partie passe à 205-210° sous une pression de 40 mm. de mercure: le pouvoir rotatoire reste le même avant et après distillation. Ce dérivé répond à la formule $C^8H^{14}ON(CO-CH^3)$. Azote trouvé 7,87; calculé 7,65 (matière $0^{gr},296$; N sur eau $20^{cc},1$; $H = 756$; $t = 16°$).

En solution à 1/15 dans SO^4H^2 à 10 0/0, l'acétylpelletiérine présente un pouvoir rotatoire de $\alpha_D + 55°5$. Chauffée au B.-M. bouillant, une telle solution perd, au bout d'une heure et demie, toute action sur la lumière polarisée : par action ultérieure de la soude et de l'éther, on peut en retirer la base racémisée. La saponification sulfurique fait ainsi passer de l'alcaloïde lévogyre à l'alcaloïde inactif (isopelletiérine).

La *benzoylpelletiérine* a été obtenue de même en faisant réagir, en présence de soude, le chlorure benzoïque sur la pelletiérine mise en liberté de son sulfate. On épuise à l'éther: celui-ci est

décoloré, comme dans le cas précédent, par agitation avec quelques gouttes de HCl à 1/10, puis, après passage sur KOH solide, on obtient par évaporation de l'éther une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme et l'alcool, à réaction légèrement alcaline. Elle se décompose lentement quand on essaie de la distiller dans le vide au delà de 200°. Elle a un pouvoir rotatoire dextrogyre, en solution éthérée à 1/15, de $\alpha_D + 18°,7$. L'analyse confirme la formule $C^8H^{14}ON(CO-C^6H^5)$. Azote trouvé : 5,49 ; calculé : 5,71 (matière $0^{gr},415$; N sur eau $19^{cc},5$; H = 752 ; t = 13°).

Comme dans le cas de l'acétylpelletiérine, la saponification sulfurique (en milieu alcoolique) à conduit à l'obtention de l'alcaloïde dépourvu de pouvoir rotatoire.

La *semicarbazone* de la pelletiérine s'obtient à l'état de chlorhydrate lorsqu'on ajoute, molécule à molécule, du chlorhydrate de pelletiérine à du chlorhydrate de semicarbazide (celui-ci en léger excès), en présence d'acétate de potassium. Le chlorhydrate de semicarbazone ne tarde pas à se déposer : on le purifie par recristallisation dans l'eau. Il se présente sous forme de beaux cristaux tabulaires, peu solubles dans l'alcool fort, assez solubles dans l'alcool faible et dans l'eau (1 partie se dissout à 15° dans $7^p,2$ d'alcool à 60°, dans 6 parties d'eau). Leur saveur est légèrement sucrée. Ils répondent à la formule $C^8H^{15}N(=N-CO-NH-NH^2),HCl,H^2O$ et ne perdent pas de poids à 110°. Azote trouvé : 21,86 et 22,19 ; calculé : 22,18 (matière $0^{gr},1375$; N sur eau $26^{cc},2$; H = 766 ; $t = 21°$ — matière $0^{gr},132$; N sur eau $25^{cc},1$; H = 751 ; $t = 13°$). HCl trouvé : 14,35 et 14,55 ; calculé : 14,45 (matière $0^{gr},946$; AgCl $0^{gr},534$ — matière 1 gr. ; AgCl $0^{gr},572$). Le chlorhydrate fond en bouillonnant au bloc Maquenne à 168-170°. Il a, en solution aqueuse, un pouvoir rotatoire lévogyre égal à $\alpha_D - 10°,8$. [P = 1 gr. ; V = 13 co. ; $\alpha_D = -1°,40'$; $l = 2$].

II. Deux ordres de faits peuvent expliquer pourquoi l'existence de la pelletiérine dans le grenadier est susceptible d'échapper aux recherches.

C'est d'abord la richesse plus ou moins grande des écorces en alcaloïde lévogyre, celui-ci pouvant arriver, quoique de façon exceptionnelle, à faire défaut.

C'est surtout la sensibilité de la pelletiérine vis-à-vis de la chaleur ou des alcalis qui, en la racémisant, lui font perdre son pouvoir rotatoire.

Tandis que le sulfate de pelletiérine peut être chauffé à 100° avec SO^4H^2 à 10 0/0 sans que, au bout de deux heures, son pouvoir rotatoire subisse de modification, il n'en est déjà plus de

même lorsqu'on le maintient à 100° en solution neutre : dans ces conditions α_D tombe progressivement à —28°,7, à — 25°, à —16°,2 au bout de 1 heure, 2 heures et 4 heures de chauffe. Les alcalis, lentement à froid, rapidement à chaud, racémisent la pelletiérine : le pouvoir rotatoire d'une solution de 1 gramme sulfate dans 15 cc. NaOH à 2 0/0 avait à froid ($t = 10°$) subi progressivement au bout de 24 heures une baisse égale au quart de sa valeur initiale ; après une demi-heure à 100°, la déviation polarimétrique d'une solution analogue était tombée à zéro. (Ch. Tanret avait déjà vu disparaître le pouvoir rotatoire de l'alcaloïde porté à 100°).

Cette sensibilité de la pelletiérine fait qu'on ne peut distiller le base libre sans l'isomériser en tout ou partie. Dix grammes d'alcaloïde mis en liberté du sulfate par NaOH et passés en solution dans l'éther furent, après déshydratation sur CO^3K^2 sec et évaporation du solvant dans un courant d'hydrogène, distillés sous pression réduite, toujours dans un courant d'hydrogène. La pelletiérine passa alors sous forme d'une huile incolore, bouillant à 117-118° sous une pression de 52 mm. de mercure ; son pouvoir rotatoire était tombé à α_D — 12°,3, en solution dans l'éther. Une nouvelle distillation donna un liquide incolore, bouillant dans les mêmes conditions, mais ayant un pouvoir rotatoire sensiblement nul (α_D —0°,2) : la racémisation était presque totale.

Ces faits montrent donc avec quelle prudence on devra, dans la préparation de la pelletiérine, avoir recours aux alcalis et plus encore aux réactions qui nécessitent l'emploi de la chaleur (1), et la facilité de sa racémisation qui peut ainsi masquer sa présence.

Méthylpelletiérine.

Par leur nouvelle méthode de séparation des alcaloïdes du grenadier, Hess et Eichel n'avaient pu, on vient de la voir, obtenir la pelletiérine douée de pouvoir rotatoire ; ils ne furent pas plus heu-

(1) Rappelons à ce sujet que pour séparer les alcaloïdes du grenadier, Hess et Eichel les soumettaient à une première distillation fractionnée dans le vide : leur pelletiérine et leur méthylpelletiérine passaient d'abord à 100-120°, tandis que la pseudo ne distillait qu'à haute température et se solidifiait par condensation. Le mélange de pelletiérine et de méthylpelletiérine était alors traité par le chlorocarbonate d'éthyle : la méthyl, base tertiaire, restait inattaquée, tandis que la pelletiérine donnait une uréthane. Par une nouvelle distillation, on séparait cette uréthane bouillant à 170° de la méthylpelletiérine qui passait à 106° sous 15 mm. de mercure. La pelletiérine était enfin mise en liberté de son uréthane par saponification de celle-ci, soit par NaOH à chaud, soit mieux par HCl concentré à 125-130°.

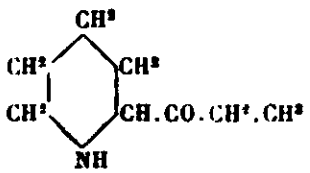
reux quand ils cherchèrent à isoler la méthylpelletiérine dextrogyre de Ch. Tanret. Et comme dans le cas précédent, ils furent amenés à mettre en doute l'existence de cet alcaloïde, n'admettant que celle de sa forme inactive qu'ils désignèrent sous le nom de méthylisopelletiérine. Ici encore il importe de ne pas laisser s'accréditer cette nouvelle conception.

Ce n'est pas la première fois, du reste, que la méthylpelletiérine de Ch. Tanret échappe aux recherches. Piccinini (1899) avait obtenu une base ayant la composition d'une méthylpelletiérine, mais dépourvue de pouvoir rotatoire; il l'avait envisagée comme un nouvel alcaloïde du grenadier et d'après sa constitution probable, l'avait dénommé isométhylpelletiérine. Or Hess et Eichel viennent eux-mêmes de démontrer que l'isométhylpelletiérine de Piccinini et leur propre méthylisopelletiérine (1), ou méthylpelletiérine inactive, ne forment qu'un seul et même corps.

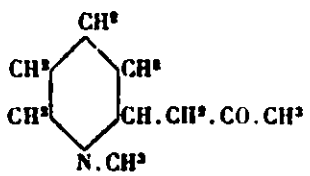
Comme pour la pelletiérine, les données suivantes compléteront le travail primitif de Ch. Tanret et mettront hors de doute l'existence de la méthylpelletiérine telle qu'elle a été décrite en 1880.

La méthylpelletiérine a été préparée à nouveau en suivant la méthode des saturations fractionnées, indiquée par Ch. Tanret. On part du mélange des sulfates de méthyl et de pseudopelletiérine qui ont été extraits des alcaloïdes totaux du grenadier (par le traitement au CO^3NaH et à SO^4H^2), solution dont α_D n'est que faiblement dextrogyre; on l'additionne d'une quantité de soude égale au cinquième de la quantité calculée pour décomposer ces sulfates, et par agitation avec $CHCl^3$, puis neutralisation par SO^4H^2, on obtient un mélange d'alcaloïdes plus dextrogyre que celui dont on était parti. Par une suite méthodique de fractionnements analogues,

(1) Après avoir proposé de rayer l'isopelletiérine de la science, Hess vient de réserver ce nom à la base (III) provenant de la déméthylation de la méthylpelletiérine de Tanret, base que le chimiste allemand a pu d'autre part isoler du grenadier en petite quantité : 1gr,50 pour 100 kilos d'écorces (*D. ch. G.*, 1919, t. 52, p. 964, 1005). Il ne paraît pas absolument prouvé que, dans ce dernier cas, ce corps ne résulte pas de migrations moléculaires qui se produiraient au cours des traitements plus ou moins violents auxquels a été soumis le mélange des alcaloïdes ; il en est de même de la méthyl-pipéridyl-propanone-2 (IV), dont le grenadier contiendrait 1 gramme environ pour 100 kilos.



(III).



(IV).

on accumule ainsi dans les fractions de tête la majeure partie de la méthylpelletiérine, la pseudo s'éliminant dans les fractions de queue. Quand les sulfates bruts de la première base n'augmentent sensiblement plus de pouvoir rotatoire, on les reprend une nouvelle fois par la soude, $CHCl^3$ et SO^4H^2 à 40 0/0, puis on décompose la solution concentrée des sulfates par NaOH en plaques; on sépare l'alcaloïde surnageant, on le dessèche sur CO^3K^2 et finalement on le soumet à une série de rectifications sous pression réduite dans un courant d'hydrogène. La méthylpelletiérine passe ainsi dans les premières portions du distillat, tandis que le peu de pseudopelletiérine qui la souille reste dans les dernières portions et cristallise dans le ballon et le tube de dégagement.

C'est une huile incolore, très fluide, distillant sans s'altérer à 106-108° sous une pression de 45 mm. de mercure (1). Sa densité à 0° est de 0,984; elle est de 0,969 à 18°.

Examinée directement au polarimètre, elle a, à 18°, un pouvoir rotatoire dextrogyre de $\alpha_D + 27°,7$ ($\alpha = + 26°,50'$; $l = 1$). Ce pouvoir rotatoire ne varie pas après plusieurs distillations successives. Pour une solution aqueuse au dixième, on a trouvé $\alpha_D = + 24°,1$.

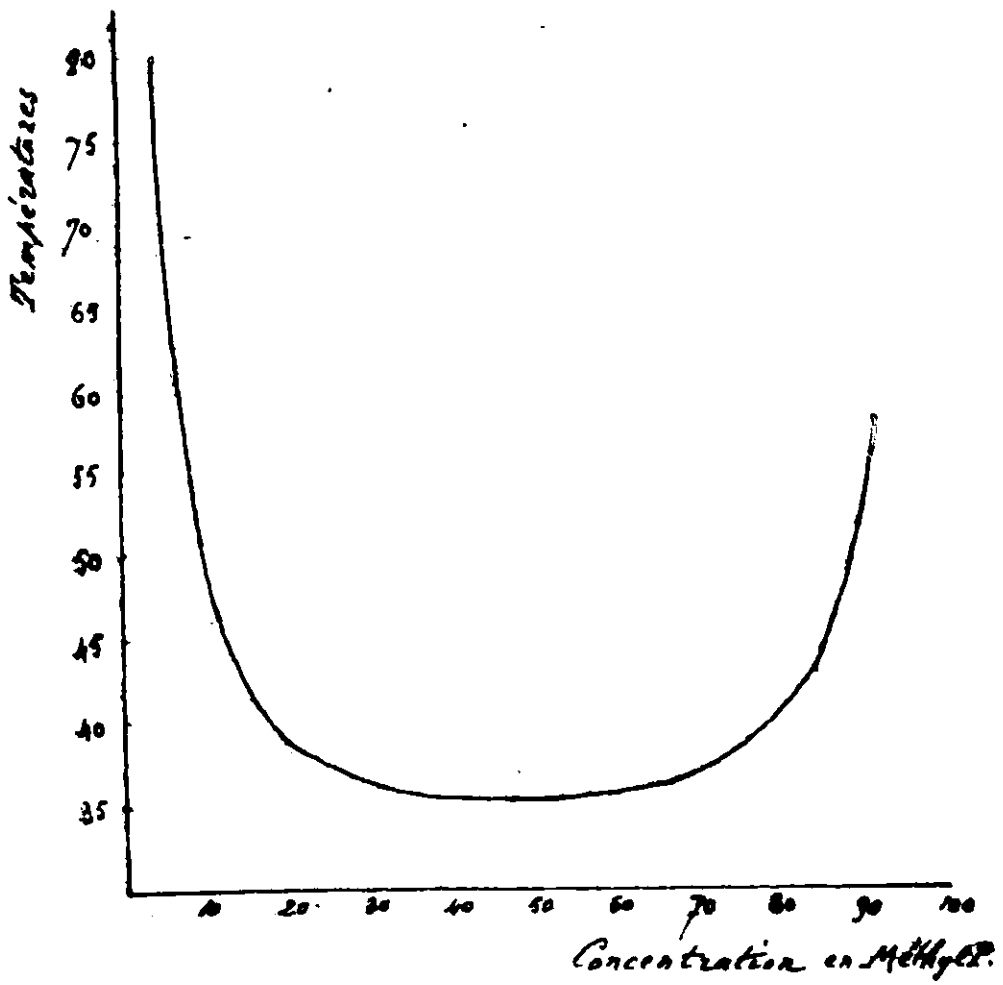
De même que l'élévation de température n'amène pas la racémisation de la méthylpelletiérine, le contact de solutions alcalines ne fait pas non plus varier son pouvoir rotatoire. C'est ainsi qu'une solution d'alcaloïde à 1/15 dans de la soude alcoolique à 2 0/0 ne présentait pas, au bout d'une heure de chauffe à 100°, de modification dans sa déviation polarimétrique. (Une telle solution, soit aqueuse, soit alcoolique, se colore à chaud en rouge cerise : la coloration disparait par neutralisation).

La méthylpelletiérine — soluble dans l'éther, le chloroforme et les solvants organiques — est soluble dans l'eau, à froid, en toutes proportions. Mais quand on élève la température d'un mélange de méthylpelletiérine et d'eau, on voit la solution se troubler à une température constante pour une dilution constante et, pour d'assez fortes concentrations, l'alcaloïde se séparer en gouttelettes. Ainsi, si à 1 gramme de méthylpelletiérine, on ajoute successivement $0^{gr},10$, $0^{gr},20$, $0^{gr},50$, 1 gramme d'eau on voit la température de trouble débuter à 58° et s'abaisser à 43°, 36°,5, 35°,5. Mais si on continue à ajouter des quantités d'eau croissantes, la température de trouble s'élève au contraire graduellement et régulièrement de 35 à 80°.

(1) La pseudopelletiérine, dans ces conditions, distille à 136-138°.

1 gr. méthylpelletiérine + *n* cent. cubes eau.

n.	Concentration pour 100 en méthyl P.	Température de trouble.	*n*.	Concentration pour 100 en méthyl P.	Température de trouble.
0.10	90.9	58°	2	33.3	35°5
0.20	83.4	43	4	20.0	38
0.30	77.0	40	6	14.6	42,5
0.40	71.4	37,5	8	11.1	47
0.50	66.6	36,5	10	9.1	53
1.00	50.0	35,5	12	7.7	58
			14	6.6	63
			16	5.9	68
			18	5.3	74
			20	4.8	80



Si donc au-dessous de 35°,5 la méthylpelletiérine se dissout

dans l'eau en toutes proportions, on voit qu'à partir de 35°,5, et selon la concentration des solutions, la solubilité varie avec le température, et cela dans deux sens différents. Dans une première phase, correspondant aux concentrations comprises entre 100 et 50 0/0, la solubilité augmente quand la température croît; dans une deuxième phase au contraire, correspondant aux concentrations inférieures à 50 0/0, la solubilité diminue quand la température augmente.

L'addition de faibles quantités d'alcali exalte cette insolubilisation de la méthylpelletiérine.

On sait que cette diminution de solubilité à chaud pour les solutions étendues se rencontre aussi dans le cas de la conicine et de quelques autres bases dérivées de la pipéridine : on la trouve aussi pour la spartéine, comme M. Valeur l'a montré récemment.

Peut-être, dans le cas présent, faut-il voir dans les deux branches de la courbe l'indice de formation de deux hydrates dont chacun se comporte différemment selon la température.

La méthylpelletiérine donne des sels bien cristallisés.

Le *chlorhydrate* se dépose, par évaporation lente de sa solution, en grands cristaux fondant au bloc Maquenne à 168-170°, et ayant un pouvoir rotatoire (1) de $\alpha_D + 41°,2$ [$P = 1^{gr},128$; $V = 12$ cc.; $\alpha = +7°,45'$; $l = 2$]. Il répond à la formule $C^9H^{17}NO,HCl$. Trouvé HCl : 18,92 ; calculé : 19,06 ($1^{gr},015$ ont donné $0^{gr},755$ AgCl).

Le *bromhydrate* s'obtient de même en larges prismes, pouvant dépasser 1 centimètre de longueur, de formule $C^9H^{17}NO,HBr$. Trouvé HBr : 34,32; calculé : 34,08 ($0^{gr},942$ ont donné $0^{gr},754$ AgBr). Il fond au bloc Maquenne à 165-167°. Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse est de $\alpha_D + 33°,5$. [$P = 1$ gr.; $V = 12$ cc.; $\alpha = +5°,35'$; $l = 2$].

Le *sulfate* cristallise, par évaporation lente de sa solution sur l'acide sulfurique, en longues aiguilles, hygrométriques à l'air, extrêmement solubles même dans l'alcool absolu. Il fond, en tube effilé fermé, à 72-75° et a, anhydre, un pouvoir rotatoire de $\alpha_D + 38°$. [$P = 1^{gr},316$; $V = 12$ cc.; $\alpha + 8°,20'$; $l = 2$].

Le *picrate*, obtenu par addition d'une solution alcoolique d'acide picrique à une solution aqueuse de base, cristallise en aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'eau froide, fondant au bloc Maquenne à 157-159°.

(1) Le dédoublement, au moins partiel, de leur méthylpelletiérine racémique, au moyen des bitartrates, a fourni à Hess et Eichel un alcaloïde dextrogyre dont le chlorhydrate avait pour pouvoir rotatoire $\alpha_D + 9°,9$ (*D. ch. G.*, 1918, *loc. cit.*).

Le *chloroplatinate*, obtenu par addition de $PtCl^4$ à une solution de chlorhydrate, donne de beaux cristaux rouges, de formule $(C^9H^{17}NO,HCl)^2PtCl^4$. Pt trouvé : 27; calculé : 26,98. Il fond au bloc à 206-208°.

La méthylpelletiérine n'est contenue dans les écorces de grenadier qu'en minime proportion — 3 centigrammes au kilo environ. Cette faiblesse des rendements contribue à rendre son étude particulièrement délicate.

N° 72. — Résistance de tissus aux intempéries et aux rayons ultra-violets ; M. Léo VIGNON.

(8.6.1920)

Il peut être intéressant, en vue de certaines applications, d'étudier l'action des agents atmosphériques sur différents tissus formés par un seul textile, et de déterminer, par le dynamomètre, dans quelle mesure leur résistance à la rupture a pu être modifiée par ces agents.

Mes expériences ont étudié l'influence des agents atmosphériques sur un tissu végétal (lin) et sur un tissu d'origine animale (schappe de soie). La complexité des agents atmosphériques ne permet pas d'étudier isolément leur action. Tout au plus peut-on exagérer l'influence de certains d'entre eux, tel est le cas de l'humidité, de la lumière solaire de la température, des rayons ultra-violets, et de mesurer les actions qui en résultent.

J'ai effectué des expériences avec des tissus comparables entre eux au point de vue quantitatif des textiles.

1° Tissu de schappe de soie pesant 100 gr. par mètre carré ;

2° Tissu de schappe de lin pesant 116 gr. par mètre carré.

Des bandes de ces tissus mesurant $0^m,20$, $0^m,05$ légèrement tendues sur des cadres, ont été soumises ensemble pendant les mois de juin et de juillet aux actions suivantes :

Lumière solaire. — Des bandes tendues sur des cadres de bois ont été exposées verticalement aux rayons solaires derrière une vitre dans un local sec, de 10 h. du matin à 16 h., pendant 45 jours.

Chaleur sèche. — Les bandes de tissu ont été chauffées 20 m. à 100°, puis introduites rapidement dans un flacon contenant du chlorure de calcium sec à sa partie inférieure et bouché immédiatement. Le flacon fut ensuite chauffé à l'étuve à 60-65° pendant

3 heures par jour et abandonné à l'abri du soleil, à la température ordinaire dans les intervalles du chauffage pendant 45 jours.

Chaleur humide. — Chauffage des bandes de tissu dans un flacon contenant quelques centimètres d'eau sans mouiller les tissus, 3 heures par jour à 60 65° (45 jours).

Humidité et soleil. — Les tissus sans être mouillés étaient placés dans de grands flacons de 3 litres bouchés, contenant un peu d'eau et exposés au soleil de 12 à 18 heures (45 jours).

INTEMPÉRIES

Nature des épreuves.	Résistance à la rupture en kilogr. par mètre.		Affaiblissement.	Aspect du tissu.
		Moyen.°	Pour 100	
I. — *Schappe de soie.*				
1° Tissu type	1900-1920	1910	»	Blanc gris.
2° Lumière solaire à sec (derrière une vitre).	1580-1600	1590	20	Blanchi.
3° Chaleur 60-65° en atmosphère sèche.	1900	1900	0.5	Pas de changement.
4° Chaleur 60-65° en atmosphère humide.	1680-1660	1670	13	Un peu jauni.
5° Lumière solaire en atmosphère humide.	1360-1360	1360	30	Moisissures vertes noires, pas d'odeur
6° Obscurité en atmosphère humide.	1760-1740	1750	9	Moisissures blanches, odeur de moisi
II. — *Lin.*				
1° Tissu type	1560-1540	1550	»	Blanc gris.
2° Lumière solaire à sec (derrière une vitre).	1300-1280	1290	20	Blanchi.
3° Chaleur 60-65° en atmosphère sèche.	1380-1380	1380	12	Pas de changement.
4° Chaleur 50-65° en atmosphère humide.	1300-1340	1330	15	Un peu jauni.
5° Lumière solaire en atmosphère humide.	1060-1100	1080	31	Pas de changement.
6° Obscurité en atmosphère humide.	560-440	500	68	Nombreuses moisissures blanches vertes, forte odeur de moisi.

RAYONS ULTRA-VIOLETS

Nature des épreuves.	Résistance à la rupture en kilogr. par mètre.			
	Schappe de soie.	Affaiblissement.	Lin.	Affaiblissement.
		Pour 100		Pour 100
1° Tissu type.....	1600	»	1800	»
(Après 24 heures d'exposition à 0m,10 de la lampe).	1280	20	580	68
2° Tissu type.....	1540	»	1780	»
(Après 48 heures d exposition à 0m,10 de la lampe).	925	40	< 200	> 89
3° Tissu type.....	1520	»	1780	»
(Après 96 heures d'exposition à 0m,10 de la lampe).	817	48	< 200	> 89
4° Tissu type.....	1660	»	1840	»
(Après 72 heures d'exposition à 0m,30 de la lampe).	1470	17	1520	18

Humidité et obscurité. — Les tissus ont été exposés comme dans l'essai précédent : le flacon qui les contenait a été conservé à l'abri du soleil, dans un placard fermé pendant la durée des expériences de 45 jours.

Rayons ultra-violets. — On a employé comme source de rayons ultra-violets une lampe Heraüs, comportant un tube de quartz dans lequel la vapeur de mercure est illuminée sous l'influence d'un courant électrique continu.

Les essais ont porté sur des bandes de tissus de lin et de schappe de soie de 0m,17, 0m,05, placés à une distance de 0m,10 du tube lumineux. Pour obtenir des effets comparables, les bandes ont toujours été placées dans la même zone d'émission, par rapport à la lampe.

Pendant le fonctionnement de la lampe, on constate une odeur très prononcée d'ozone. Pour éliminer l'influence de l'ozone, des essais comparatifs ont été effectués dans un laboratoire fermé, ou à proximité d'une fenêtre ouverte (ozone dilué). Les résultats observés ont été identiques dans les deux cas. La lampe employée dégage une faible quantité de chaleur; la température à une distance de 0m,10 de la lampe fut constante et égale à 25° c. environ.

Voici les résultats obtenus. (Voir tableaux ci-dessus).

Conclusions.

Il résulte des mesures précédentes que les tissus d'origine animale (schappe de soie) résistent mieux que les tissus d'origine végétale (lin) aux intempéries et à l'action des rayons ultraviolets. Les différences que j'ai constatées et mesurées s'expliquent sans doute par ce fait que la molécule albuminoïde résiste mieux à l'hydrolyse et à l'oxydation que la molécule cellulosique. Elles concordent avec les notions déjà acquises sur la facilité avec laquelle la cellulose donne des produits de modifications, tels que les hydrocelluloses et les oxycelluloses, alors que les textiles animaux ne permettent pas d'obtenir de produits analogues.

(Lyon, le 20 mai 1920.)

BIBLIOGRAPHIE

PHOSPHORE — ARSENIC — ANTIMOINE, par A. BOUTARIC, Agrégé de l'Université, Docteur ès sciences, Maître de Conférences de physique à la Faculté des Sciences de Dijon et A. RAYNAUD, Ingénieur-Chimiste, chargé des fonctions de Chef des Travaux de chimie à la Faculté des Sciences de Montpellier. Un volume in-16 de 420 pages avec figures dans le texte, **Gaston DOIN**, éditeur.

Se conformant au programme tracé à ses collaborateurs par M. A. Pictet, directeur de la bibliothèque de chimie de *l'Encyclopédie Scientifique*, les auteurs se sont efforcés d'écrire un livre destiné non pas à être consulté mais à être lu. Ils ont donc extrait de la masse énorme des données accumulées sur le phosphore, l'arsenic et l'antimoine ce qui leur a paru essentiel, tant au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental.

Ils ont développé tout particulièrement les considérations physico-chimiques qui, dans l'étude de ces trois éléments, jouent un rôle si important. Mais le côté purement chimique n'a pas été négligé. Pour chaque élément, les auteurs étudient successivement : l'historique de la découverte ; l'état naturel et la préparation ; les propriétés et les transformations des divers états allotropiques ;

les combinaisons avec l'hydrogène, les halogènes, l'oxygène, le soufre et les métaux; les dérivés organiques; l'action physiologique. L'ouvrage est précédé d'une courte introduction indiquant la place occupée par les éléments dans les diverses classifications. Il se termine par un chapitre où les caractères communs au phosphore, à l'arsenic et à l'antimoine sont rassemblés et comparés à ceux de l'azote.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Oxydation réversible de l'acide arsénieux; **C. MATIGNON** et **J. ALLAIN-LECANU** (*C. R.*, t. **170**, p. 941; 4.1920). — As^2O^3 pur et pulv. est placé dans un tube de verre placé dans un tube d'acier contenant une certaine P. d'O. et on maintient à 400°, 430°, 450° pendant 5 à 7 heures, la P. d'O était respectivement 130, 127 et 138 atm. Dans tous les cas, il y a oxydation partielle de As^2O^3 et As^2O^5, la quantité d'As^2O^3 oxydée augmentent avec T.

R. FABRE.

Action prolongée de l'acide carbonique sur les silicates et le quartz; **C. MATIGNON** et **Mlle MARCHAL** (*C. R.*, t. **170**, p. 1184; 5.1920). — Tous les silicates et le quartz lui-même sont plus ou moins corrodés par l'attaque prolongée d'une sol. carbonique. Les quantités variables de SiO^2 passées en sol. montrent que celle-ci ne peut provenir uniquement des parois en verre des siphons utilisés. La wollastonite est le minéral le plus attaqué. La dioptase n'a donné qu'une très faible solution de silice.

R. FABRE.

Sur la constitution de deux amines cobaltiques; **P. JOB** (*C. R.*, t. **170**, p. 731; 3.1920). — La pptation par $Ba(OH)^2$ des sulfates roséo et diroséo-cobaltiques, de form. $\left[Co\begin{matrix}(NH^3)^5\\H^2O\end{matrix}\right]^2(SO^4)^3$, et $\left[Co\begin{matrix}(NH^3)^4\\(H^2O)^2\end{matrix}\right]^2(SO^4)^3$, se produit en 2 temps, et la conductibilité des mélanges de sol. de ces sulfates et de $Ba(OH)^2$ présente un minimum corresp. à la pptation du 1/3 de SO^4H^2 pour le sel de pentamine et des 2/3 pour le sel de tétramine. On peut au cours

de cette réaction, dans le cas du premier sulfate, isoler le prod. crist., très sol. H^2O; $\left[Co\begin{matrix}(NH^3)^5\\OH\end{matrix}\right]SO^4.2H^2O$. Ces faits sont une confirmation de la form. de constitution des sels roséo, admise par Werner, et de l'hypothèse qu'il formule pour leur hydrolyse.

R. FABRE.

Alliages d'oxydes; **Mlle S. VEIL** (*C. R.*, t 170, p. 939; 4.1920). — Par l'étude de la conductibilité électrique à T élevées, et du coef. d'aimantation à T ord., on peut mettre en évidence, dans le cas du mél. de Cr^2O^3 et de CeO^2, les corps suivants : $CeO^2.Cr^2O^3$, $(CeO^2)^3.(Cr^2O^3)^4$, $CeO^2.(Cr^2O^3)^2$, et $CeO^2.(Cr^2O^3)^5$. R. FABRE.

Sur le rhodium colloïdal; **C. ZENGHELIS** et **B. PAPACONSTANTINOS** (*C. R.*, t. 170, p. 1058; 5.1920). — Rh métallique, mél. à NaCl dans un ct de Cl, prend la form. sol. : $Na^6Rh^2Cl^{12}$. A la sol. alcaline, on ajoute une sol. de NaOH protalbinique, et on fait réagir HCHO à 40°. Après dialyse et dessiccation, on obtient des lamelles noir brillant, contenant 93 0/0 Rh. Rh colloïdal possède avec Pd, la plus grande capacité d'absorption pour H. CO est absorbé en entrant en combinaison. En sol. faiblement alcaline, et mieux en sol. dans l'ac. tartrique très dil., on peut effectuer à chaud la synthèse de NH^3 avec des rendements intéressants.

R. FABRE.

Accélération de la décomposition du peroxyde d'hydrogène par le rhodinm colloïdal; **C. ZENGHELIS** et **B. PAPACONSTANTINOS** (*C. R.*, t. 170, p. 1178; 5.1920). — La décomposition, surtout dans les sol. peu dil., suit la formule des réactions unimoléculaires. Si on fait passer un ct d'H ou de CO dans la sol. colloïdale, la réaction s'accomplit plus vite. R. FABRE.

Réactions réversibles de l'eau sur le tungstène et les oxydes de tungstène; **G. CHAUDRON** (*C. R.*, t. 170, p. 1056; 5.1920). — En vase clos, la réaction de W chauffé sur la vapeur d'eau est limitée par la réduction de l'oxyde formé. Il existe, en outre, avant d'arriver au terme ultime de l'oxydation, WO^3, une série d'équilibres admettant comme phases solides, les oxydes intermédiaires W^2O^4 et W^2O^5. Etude de ces différents systèmes en mesurant la constante $K = \frac{pH^2O}{p.H^2}$ à T comprises entre 600° et 1100°.

R. FABRE.

Combustion par le mélange sulfochromique des composés organiques renfermant du chlore; J. GUYOT et **L. J. SIMON** (*C. R.*, t. **170**, p. 734; 3.1920). — La méthode d'oxydation des éthers méthyliques précédemment indiquée (*Bull.* (7), t. **27**, p. 570) permet la détermination simultanée de C et de Cl des subst. organiques. En étudiant l'action du mél. sulfo-chromique sur les hydrocarbures d'une part et sur les hydrocarbures chlorés d'autre part, on constate que la combustion des premiers toujours très incomplète s'oppose à celle des prod. chlorés qui est totale sauf pour les comp. comme l'hexachloréthane où il y a accumulation de Cl dans la mol. Les carbures acycliques sat. résistent plus que les carbures aromatiques ou cycliques sat. Les carbures chlorés non sat. résistent moins bien que les prod. sat. de Cl corresp., et cette résistance s'accroît avec la teneur en Cl. R. FABRE.

Sur l'action des sulfates neutres de méthyle et d'éthyle sur les phosphates alcalins en solution aqueuse; O. BAILLY (*C. R.*, t. **170**, p. 1061; 5.1920). — L'action, mol. à mol., de $SO^4(CH^3)^2$ sur PO^4Na^3, en sol. aq. N/2, produit pour 1 mol.-gr. de corps mis en œuvre, 0,778 mol.-gr. $PO^4Na^2CH^3$. et 0,062 mol.-gr. $PO^4Na(CH^3)^2$, le reste de $SO^4(CH^3)^2$ étant hydrolysé en SO^4NaCH^3. Ce SO^4NaCH^3 ne réagit pas, même à l'autoclave, en sol. aq., sur PO^3Na^3. La réaction avec $SO^4(C^2H^5)^2$ est plus difficile et les rend^{ts} sont moins bons. Les sulfates de CH^3 et de C^2H^5 réagissent sur PO^4Na^2H, en sol. aq. Pour 1 mol.-gr. de comp. mis en œuvre, il se forme 0,569 mol.-gr. $PO^4Na^2CH^3$ et 0,150 mol.-gr. de $PO^4Na(CH^3)^2$, tandis que 33 0/0 de $SO^4(CH^3)^2$ est transf. en ac. méthylsulfurique. Ni PO^4H^3, ni PO^4NaH^2 ne réagissent dans ces cond. sur les sulfates de CH^3 et de C^2H^5. R. FABRE.

Sur la constitution des acides glycérophosphoriques: **O. BAILLY** (*Bull. Soc. chim. Biol.*, t. **1**, p. 152, 11.1919). — Voir *Bull.* (4) t. **23**, p. 83. R. FABRE.

Nouvelles recherches sur le sous-azoture de carbone. Action des halogènes, des acides halohydriques et des alcools; Ch. MOUREU et **J. Ch. BONGRAND** (*C. R.*, t. **170**, p. 1025; 5.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 458. R. FABRE.

Décomposition catalytique des acides gras par le carbone; J. B. SENDERENS et **J. ABOULENC** (*C. R.*, t. **170**, p. 1064, 5.1920). — Si on fait passer à 360-380° des vapeurs des acides gras sur du

noir animal lavé, il y a déc. en CO^2, carbure forménique RH et traces de cétones RCOR. Mais en outre, on constate les réactions suivantes, dans le cas, par ex. : de l'ac. butyrique :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H = CO + CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$$

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH = CH^3\text{-}CH{=}CH^2 + H^2O$$

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH = H^2 + CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHO$$

L'aldéhyde, ainsi que la cétone préc. sont déc. en CO et carbures forméniques. On a donc, d'après cas réactions, un dégag^t régulier de CO, CO^2, H^2, carb. éthyléniques et forméniques.

R. FABRE.

Action de l'acide cyanhydrique sur le glucose ; J. BOUGAULT et J. PERRIER (*C. R.*, t. **170**, p. 1186 ; 5.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 522. R. FABRE.

Nouvelle préparation d'amines par catalyse; A. MAILHE (*C. R.*, t. **170**, p. 1120 ; 5.1920). — Les aldazines, RCH=N-N=CHR hydrogénées sur Ni, à 140°, fournissent par scission de la molécule :

$$RCH{=}N\text{-}N{=}CHR + 3H^2 = 2RCH^2NH^2$$

La diéthylidène-azine, par ex., conduit à l'éthylamine, et à un mél. de di et de triéthylamine, provenant du dédoublement de l'amine primaire au contact de Ni. On obtient des résultats comparables avec la diisobutylidèneazine et la diisoamylidène azine.

R. FABRE.

Action du chlore, de l'acide hypochloreux et du chlorure de cyanogène sur la cyanamide et ses dérivés ; Ch. MAUGUIN et L. J. SIMON (*C. R.*, t. **170**, p. 998 ; 4.1920). — Cl, en passant sur la cyanamide sodique, fournit un corps jaunâtre de condensation. Dans une sol. aq. de cyanamide pure ou calcique, il donne un produit fortement lacrymogène ; la sol. chauffée dégage une vapeur se condensant à froid en un liquide rougeâtre détonant. Cette réaction, en prés. de ZnO, fournit un ppté jaune insol. détonant à chaud. Une sol. de ClOH mélangée à 0°, à une sol. de $CN.NH^2$, donne des crist. instables, très dangereux à manier. La cyanamide argentique et CNCl réagissent équimoléculairement à froid :

$$N{=}C\text{-}NAg^2 + ClCN = AgN(CN)^2 + AgCl$$

$AgN(CN)^2$ n'est déc. que par NO^3H b^t. Par HCl en sol. éthérée, il

se produit du chl. de dicyanimide, $(NC)^2NH.HCl$, déc. par H^2O en donnant du biuret : $NH(CONH^2)^2$. Par HCl en sol. aq. étendue, on obtient un intermédiaire entre la dicyanimide et le biuret, la *cyanurée* :

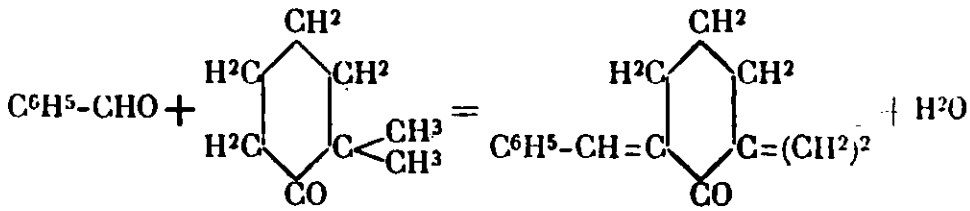
$$(NC)^2NH + H^2O = NH\begin{cases} CONH^2 \\ CN \end{cases}$$

Co comp. peut être titré en prés. de phtaléine. R. FABRE.

Sur les cétimines; formation par réduction catalytique des oximes; G. MIGNONAC (*C. R.*, t. **170**, p. 936; 4.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 315. R. FABRE.

Sur les sels de la nitrosophénylhydroxylamine (cupferron); sel uraneux; V. AUGER (*C. R.*, t. **170**, p. 995; 4.1920). — Le sel de NH^4 de la nitrosophénylhydroxylamine a été proposé par O. Baudisch, sous le nom de « cupferron » pour ppter Cu et Fe en sol. ac. En sol. neutre, le cupferron ppte tous les sels métalliques sauf les sels alcalins, et l'on peut sép. les prod. formés en 2 classes : les sels simples, déc. par les ac. dil., insol. $CHCl^3$, et les sels complexes, sol. $CHCl^3$, et résistants aux ac. forts. Parmi ceux-ci, l'auteur a prép. ceux de MoO^3, Sn^{IV}, Ce^{IV}, U^{IV}, Co^{III} et Mn^{III}. Si l'on transf. les sels d'uranyle en sel uraneux par réd. par $Zn + SO^4H^2$, le cupferron ppte totalement U, en sol. ac., en flocons sol. $CHCl^3$, de form. $(C^6H^5N^2O^2)^4U$, alors qu'il ne ppte pas les sels d'uranyle. On peut donc, avec le même réactif, séparer, en les pptant successivement, Va et U, puisque ce dernier n'est pptable qu'après réduction. R. FABRE.

Sur la constitution de la diméthylcyclohexanone obtenue par méthylation de l'α-méthylcyclohexanone sodée; A. HALLER et R. CORNUBERT (*C. R.*, t. **170**, p. 700; 3.1920). — Le dér. diméthylé obtenu par l'action de CH^3I sur l'α-méthylcyclohexanone sodée au moyen de NH^2Na (*Bull.* [4], t. **13**, p. 967), peut être le dér. α-α', ou son isomère dissymétrique, ou un mél. des 2. Or, cette cétone se condense en majeure partie avec $C^6H^5.CHO$, pour donner de l'α'-benzylidène-α-α-diméthylcyclohexanone F. 82-82°,5.



On a donc affaire à une cétone dissymétrique. Il se forme en outre, un isomère liquide jaune, incrist., et 2 prod. de form. $C^{22}H^{24}O^2$, F. 117-118° et 188-190° dont l'étude est poursuivie.

R. FABRE.

Constitution de la méthyléthylcyclohexanone préparée par éthylation de l'α-méthylcyclohexanone; **A. HALLER** et **R. CORNUBERT** (*C. R.*, t. **170**, p. 973; 4.1920). — Comme la diméthylhexanone, la méthyléthylhexanone est principalement constituée d'une cétone α.α-disubstituée, car elle donne, en majeure partie, le prod. de cond. normal avec C^6H^5CHO, ainsi qu'une petite quantité de dér. $C^{23}H^{26}O^2$ où 2 mol. d'ald. interviennent. Il est probable que l'alcoylation des cyclohexanones avec les iodures $C^nH^{2n+1}I$. ainsi que l'iodure d'allyle, donne toujours d'abord des dér. αα, puis des dér. α.α.α', et enfin α.α.α'.α'.

R. FABRE.

Sur les constituants des essences de primevère; **A. GORIS** (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **1**, p. 163, 11.1919). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 258.

R. FABRE.

Indices chimiques de l'essence de Juniperus oxycedrus; **R. HUERRE** (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **21**, p. 347-352; 5.1920). — L'essence de Juniperus oxycedrus, dont la prép. et les prop. physiques ont été signalées (*Bull.* [4], t. **25**, p. 672) possède les indices chimiques suivants: Indice d'acidité : 0,46 à 1,37; indice de saponification: 2,9 à 5; indice d'acétyle : 39,7 à 40,5; alcools libres (en alc. terpéniques) : 10,84 à 11,83; (en alc. sesquiterpéniques) : 15,75 à 16,05; alcools libres (extraits à l'anhydride phtalique) : 14 à 12; indice d'iode : 179; pseudo-indice d'iode : 117; indice de Br d'addition : 34,3 à 38.

R. FABRE.

Sur la pelletiérine et la méthylpelletiérine; **G. TANRET** (*C. R.*, t. **170**, p. 1118; 5.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 612.

R. FABRE.

Recherches sur la synthèse des acides aminés aromatiques dans la cellule vivante; **L. HUGOUNENQ** et **G. FLORENCE** (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **2**, p. 13, 1.1920). — L'Aspergillus Niger constitue les mat. protéiques de ses tissus avec des comp. org. ternaires en prés. de corps azotés minéraux. Les alb. formées sont analogues aux protéines ord., et contiennent des ac. aminés aromatiques (tryptophane tyrosine). La moisissure peut faire la s n-

thèse du cycle fermé de C^6H^6 et du noyau de l'indol, avec du saccharose, N minéral et ac. tartrique. La plante procède à une destruction profonde des subst. org. pour réédifier les alb. de ses tissus. L'Aspergillus utilise N d'un ac. aminé pour en fabriquer d'autres qui entrent dans le complexe moléculaire de ses mat. prot. Certains ac. aminés ne sont pas assimilés et sont toxiques. Il ne découle pas nécessairement de ces expériences que la cellule des animaux supérieurs soit capable de réaliser cette synthèse.

R. FABRE.

Action du bacille fluorescent liquéfiant de Flügge sur certains amino-acides en milieu chimiquement défini; A. BLANCHETIÈRE (*Bull. soc. chim. biol.*, t. **2**, p. 29, 1.1920). — Les amino-acides peuvent constituer l'unique source de C et de N pour le développement du « Bacillus fluorescens liquefaciens ». L'histidine, l'alanine et l'asparagine paraissent particulièrement bien attaqués. Des amino-acides, inattaquables s'ils sont isolés, sont utilisés en prés. d'amino-acides attaquables. Le blocage de NH^3 par le radical benzoyl parait s'opposer à l'utilisation d'un amino-acide attaquable. Toutefois, les dér. benzoylés sont dédoublés, en prés. d'amino-acides assurant le développement du microbe.

R. FABRE.

Equilibre azoté et carence des vitamines; A. DESGREZ et **H. BIERRY** (*C. R.*, t. **170**, p. 1209; 5.1920).

Sur l'exosmose des principes acides et sucrés de l'orange; G. ANDRÉ (*C. R.*, t. **170**, p. 1199; 5.1920). — Si l'on détermine avec quelle vitesse les principes, acides et sucrés, diffusent hors des cellules, lorsqu'on immerge des quartiers d'orange dans H^2O, on trouve une constance assez remarquable du rapport entre l'acide citrique et la somme des matières sucrées. Ces 2 sortes de principes paraissent donc abandonner les cellules de la pulpe dans les mêmes proportions.

R. FABRE.

Une nouvelle plante à coumarine; « Melittis Melissophyllum »; P. GUÉRIN et **A. GORIS** (*C. R.*, t. **170**, p. 1067; 5.1920). — Les feuilles du « Melittis Melissophyllum » renferment de la coumarine, vraisemblablement à l'état de glucoside dédoublable par l'émulsine.

R. FABRE.

Sur la présence simultanée du gentianose et du saccharose dans les espèces du genre « Gentiana »; M. BRIDEL (*Bull. Soc.*

chim. biol., t. **2**, p. 37, 1.1920 et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **23**, p. 306-311; 4.1920). — On trouve simultanément saccharose et gentianose dans divers « Gentiana » (lutea, asclepiada, punctata, cruciata et purpurea). La transf. du gentianose en saccharose et celle de saccharose en gentianose résultent d'un même ferment, le gentiobiose, agissant hydrolytiquement ou synthétiquement. Ces réactions fermentaires seraient commandées par les variations au cours de la végétation, déplaçant l'équilibre entre les deux sucres.

R. FABRE.

Hydrolyses digestives par ionisation mécanique de l'eau ; J. E. ABELOUS et **J. ALOY** (*C. R.*, t. **170**, p. 1012 ; 4.1920). — La simple agitation ou le barbotage déterminent l'hydrolyse partielle de l'amidon, du lactose, des graisses neutres et de la fibrine. Les effets croissent avec T. Enfin l'addition de sucs digestifs bouillis, active l'hydrolyse par suite de l'action favorisante qu'exercent les comp. minéraux ou organiques de ces sucs, les diastases étant éliminées par l'ébullition préalable. R. FABRE.

L'uréase et la théorie de l'action des enzymes par rayonnement; H. P. BARENDRECHT (*Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, t. **39**, p. 2-87; 1.1920). — Les conclusions de ce mémoire sont les suivantes : 1° L'enzyme uréase agit par une radiation qui est absorbée seulement par son corps spécifique, l'urée, et par les ions H ; 2° l'expression mathématique de cette conception est : $-dx = m\frac{x}{x+nc}dt$, dans laquelle x est la concentration de l'urée au temps t, c la concentration et n le coeff. d'absorption des ions H, m une constante proportionnelle à la concentration de l'uréase si la conc. des ions H aussi bien que la T sont tenues constantes. L'intégration donne la formule $\frac{nc}{0.434}\log\frac{1}{1-y} + ay = mt$, dans laquelle a est la conc. initiale de l'urée, et y la fraction de a encore présente au temps t; 3° les expériences faites montrent que cette équation représente la marche de l'action de l'uréase à p_H et à T constantes. Elle répond aussi bien aux lignes presque droites de l'hydrolyse dans les solutions alcalines qu'aux courbes à peu près logarithmiques dans les solutions acides ; 4° en comparant des conc. égales d'uréase à conc. d'ions H variable, la constante m a été trouvée dépendante de p_H, c'est-à-dire que l'activité d'une conc. donnée d'uréase est une fonction de p_H de la solution. Traçant m en fonction de p_H, la courbe résultante montre une ressemblance frappante avec les

courbes caractéristiques pour la fraction non dissociée d'un électrolyte amphotère comme fonction de p_H. Cette relation peut être formulée mathématiquement et conduit à la conclusion que l'uréase est un électrolyte amphotère dont l'activité est au maximum lorsqu'il n'est pas dissocié. La courbe obtenue représente l'excès d'activité de l'uréase non dissociée sur l'uréase dissociée; 5° cette expression mathématique conduit à une détermination approximative des constantes de dissoc. de l'uréase, qui, d'après le calcul, s'approchent de celles de CO^2 et de NH^3; 6° l'action accélératrice sur l'uréase, attribuée par divers auteurs à CO^2, n'est pas confirmée ; 7° la mesure de la vitesse initiale de l'hydrolyse, en faisant agir des conc. égales d'uréase sur des conc. variées d'urée à p_H et T constantes, donne des résultats qui paraissent inexplicables sans la théorie de rayonnement. Plus le p_H est bas, plus ces vitesses initiales s'accroissent en accroissant la conc. de l'urée. A p_H élevée, il y a d'abord un accroissement et alors un décroissement en augmentant la conc. de l'urée. Ces faits sont parfaitement d'accord avec la théorie de rayonnement; 8° l'influence des corps étrangers a été étudiée expérimentalement et théoriquement. Le même corps peut avoir à la fois une influence favorable et défavorable sur l'action de l'enzyme; cela est expliqué par l'influence qu'a ce corps sur les constantes de dissoc. de l'eau ou de l'urée ou de toutes les deux ; 9° l'auteur formule l'hypothèse que la radiation de l'uréase, affaiblie par radiation ou d'autre manière, provoque la synthèse de l'urée. Il confirme cette hypothèse par une série d'expériences dont le détail devra être lu dans le mémoire ; 10° l'auteur décrit enfin un appareil pour la détermination simple de la concentration en ions H à T constante. Le même appareil peut servir à déterminer la conc. en ions HO en remplaçant l'électrode à hydrogène pour une électrode à oxygène.

R. MARQUIS.

Similitude de l'hydrolyse du sucre par les acides et de l'hydrolyse de l'amidon par l'amylase. Etude du mécanisme de certaines réactions monomoléculaires ; L. AMBARD, E. PELBOIS et **Mlle M. BRICKA** (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **2**, p. 42; **1**.1920).

Sur l'hydrolyse diastasique de l'inuline; H. COLIN (*C. R.*, t. **170**, p. 1010; **4**.1920). — On admet généralement que l'hydrolyse diastasique de l'inuline s'effectue en 2 phases, l'inuline se transformant en lévulosanes ultérieurement attaquées par la sucrase.

Après hydrolyse par l'ac., α_D tombe de —81° à 12°. Dans les mêmes cond,, la synanthrine de Tanret, qui est un de ces prod. intermédiaires, fournit un mél. de 1 glucose et 5 lévuloses, de $\alpha_D = -64°$. L'examen de α_D permettra de savoir si l'inuline, hydrolysée par les ferments est convertie d'abord en synanthrine, ou en un des polyoses faiblement lévogyres du tubercule de topinambour. Or l'inulase de l'Aspergillus Niger, entre autres, fait varier α_D de — 81° à 20°. On ne connait donc pas les intermédiaires entre l'inuline et les sucres réducteurs; on ne peut considérer comme tels les lévulosanes qu'accompagnent l'inuline dans la tubercule de topinambour. Les transf. que subit l'inuline dans la pulpe, en hiver, ne peuvent être rapportées à l'inulase qui se borne à scinder l'inuline en des constituants sans provoquer d'isomérisation. R. FABRE.

Sur quelques propriétés de l'inuline et des changements d'état physique ; J. WOLFF et B. GESLIN (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **2**, p. 19, 1.1920). — Tandis que les prod. de dégradation diastasique de l'amidon (dextrines, maltose) ne se rencontrent guère dans les végétaux où celui-ci constitue le seul aliment de réserve, l'inuline est presque toujours accompagnée d'inulines sol. et de synanthrine. L'action de la diastase solubilise l'inuline, alors qu'elle transf. l'amidon en dextrines et maltose. A l'état pur, elle ne fermente pas, à condition de n'être pas accompagnée d'inulides ou de saccharose. Sa solubilité dans H^2O varie : elle devient plus sol. après pption par C^2H^6O. La sol. aq. obtenue dans ce cas, évaporée, donne un résidu ayant l'aspect corné de l'inuline primitive, et sa solubilité redevient ce qu'elle était à l'origine. Il y a simple changement d'état physique ou phénomène de déshydratation et d'hydratation. R. FABRE.

Recherches sur le mécanisme de la formation de l'urée ; R. FOSSE (*Bull. Soc. chim. biol.*, t, **2**, p. 4, 1.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 178. R. FABRE.

Nouvelles observations sur la production biochimique de l'acide pyruvique ; A. FERNBACH et M. SCHOEN (*C. R.*, t. **170**, p. 764 ; 3 1920). — La levure, en milieu sucré, en présence de craie, produit, entre autres acides, l'ac, pyruvique eu quantité notable (*Bull.* (4), t. **15**, p. 517) ; si au lieu d'un milieu minéral, on se sert d'un milieu sucré plus complexe, comme le moût de bière, il n'y a pas form. de cet ac. même en prés. de craie. Parmi les ac. prod. par la levure, dans les cond. où se forme l'ac. pyruvique, on

constate la présence d'ac. lactique, et les auteurs étudient les rapports de ces deux acides. R. FABRE.

Le zinc dans l'organisme humain ; S. GIAYA (*C. R.*, t. **170**, p. 906 ; 4.1920 et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 397). — La présence de Zn est constante dans les viscères humains, et la proport. augmente avec l'âge du sujet de $0^{gr},0009$ à $0^{gr},005$ 0/0. Il n'y a donc pas lieu dans les expertises toxicologiques, d'attacher d'importance à la présence de petites doses de ce métal, qui apparaît comme un élément normal de l'organisme. R. FABRE.

Influence d'une dose réduite de potassium sur les caractères physiologiques du « Sterigmatocystis nigra » ; M. MOLLIARD (*C. R.*, t. **164**, p. 949 ; 4.1920). — Dès que la petite quantité de K offerte au champignon est absorbée, la croissance de celui-ci devient très lente ; le sucre est en grande partie oxydé, mais au lieu de donner uniquement CO^2, il aboutit à la formation d'une importante quantité de $C^2O^4H^2$. K a donc une action spécifique très marquée sur le développement de « Sterigmatocystis nigra ».

R. FABRE.

Des conditions qui peuvent modifier l'activité de la chloropicrine vis-à-vis des plantes supérieures; G. BERTRAND (*C. R.*, t. **170**, p. 952 ; 4.1920). — Les effets de la chloropicrine sont à peu près proport. à la conc. des vapeurs, et à la durée de l'action. L'influence de T est très nette, et la lumière directe du soleil s'est montrée franchement défavorable. Ni le degré hygrométrique de l'air, ni la présence d'humidité sur les feuilles n'influencent l'activité des vapeurs de la chloropicrine.

R. FABRE.

Mode d'action des gaz de combat utilisés au cours de la guerre ; A. MAYER (*C. R.*, t. **170**, p. 1073 ; 5.1920).

Effet des fluorures alcalins sur les phénomènes de la digestion; M. GROSSERON (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 111 ; 4.1920). — L'auteur, s'appuyant sur les expériences du Dr Albert Robin qui a préconisé l'emploi du fluorure de sodium comme régularisateur des fonctions peptiques de l'estomac, arrive à la conclusion suivante : l'emploi de la plupart des antiseptiques pour la conservation des substances alimentaires doit être proscrit; cependant, dans le cas du beurre, l'usage de NaF à la

dose de 0gr,50 à 1 gr. par kilog. est sans inconvénient; les pouvoirs publics pourraient s'entendre avec les hygiénistes pour réglementer et autoriser l'emploi de cet antiseptique dans le commerce du beurre. H. COUSIN.

Matières fécales et affections intestinales; P. LAVIALLE (*Bull. Sc. Pharmac.*, t, **27**, p. 65-67; 2.1920). — Exposé d'une analyse de matières fécales montrant quelle est l'importance de ces analyses pour le diagnostic des affections intestinales.

H. COUSIN.

Dosage rapide du cuivre dans un alliage cuivre aluminium; P. HULOT (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 103; 4. 1920). — L'alliage, réduit en poudre très fine, est attaqué par une lessive de potasse à 20 0/0 d'hydrate, l'aluminium est dissous, le cuivre reste inattaqué. Le précipité lavé par décantation est dissous dans NO^3H; une addition de SO^4H^2, suivie d'une évaporation au B.-M., chassent NO^3H, puis la liqueur diluée est soumise à l'électrolyse. On peut également recueillir et peser le cuivre précipité après lavage à l'eau, l'alcool et l'éther. H. COUSIN.

La détermination de la composition des mélanges d'alcool et d'eau par des mesures de conductibilité électrique ; I. M. HOLTHOFF (*Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, t. **39**, p. 126-134 ; 1.1920). — L'auteur décrit une méthode simple pour déterminer l'alcool dans les sol. aqueuses. Dans l'examen de la bière ou du vin, on opère comme suit : on élimine l'excès de CO^2, puis on distille sur MgO ; 50 cc. du distillat sont mélangés avec 10 cc. d'ac. oxalique 0,5 *n* et on ajuste à 100 cc. On fait en même temps une dilution de 10 cc. d'ac. oxalique 0,5 *n* en 100 cc. d'eau et on mesure le pouvoir conducteur spécifique des deux solutions ; on en déduit le facteur $f = \frac{X_{dist.}}{X_{sol.\,aq.}} \times 100$. Un tableau permet de déduire la teneur en alcool. R. MARQUIS.

Sur le dosage des sucres par interversion; HILDT (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 103-106 ; 4.1920). — L'inversion, c'est-à-dire le dédoublement des polysaccharides en sucres plus simples, est constamment utilisée dans l'analyse des matières sucrées et des matières amylacées. L'auteur, dans un aperçu général, montre tout le parti que l'on peut tirer de cette méthode en saccharimétrie dans un certain nombre d'analyses

spéciales (laits d'expertises, laits condensés sucrés, urines lactoglycosuriques, etc.). Comme agent d'hydrolyse il recommande l'emploi des acides sulfoconjugués solubles de la série aromatique. Leur action, moins énergique que celle des acides minéraux, se règle facilement tant par la dose que par le temps de chauffage. (Voir à ce sujet *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1919, t. **25**, p. 617 et *C. R. Soc. Biol.*, t. **82**, p. 1241.) H. COUSIN.

La représentation graphique des résultats analytiques spécialement pour l'analyse des farines; **F. MARION** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 107-109; 4.1920).

Dosage volumétrique de l'acide urique selon le procédé Blarez et Tourrou modifié; **L. PÉGURIER** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 109-110; 4.1920). — L'auteur modifie la méthode de Blarez et Tourrou sur les points suivants : il opère sur 50 cc. d'urine au lieu de 37 cc., volume proposé par les auteurs; la prise d'essai des liquides doseurs ou dosés est toujours de 5 ou d'un multiple de 5, ce qui est facile à retenir. Pour doser l'acide urique de l'urate cuivreux, Blarez et Tourrou ont adopté une solution MnO^4K à $3^{gr}.16$, par litre. M. Pégurier propose une solution plus faible ($2^{gr},12$ par litre) : une division (1/10 de cc.) de cette liqueur correspond à 1 centigr. d'acide urique par litre d'urine pour une prise d'essai de 50 cc. H. COUSIN.

Œufs granulés, comprimés d'œufs, poudres d'œufs; **MARCHADIER et GOUJON** (*Ann. fals. et fraudes*, t. **13**, p. 94-97; 1920). — L'emploi des œufs granulés, comprimés d'œufs, poudres d'œufs, est actuellement très répandu et l'analyse de ces produits est souvent demandée aux experts. D'après les auteurs, pour constater si le produit examiné est pur et en bon état de conservation il suffit de faire les deux déterminations suivantes : 1° dosage de la matière grasse; 2° détermination de l'acidité. MM. Marchadier et Goujon ont pu également fixer les deux points suivants : 1° la conservation des œufs granulés, etc., n'est pas indéfinie; le dosage de l'acidité donnera de bons renseignements à cet égard, sauf toutefois dans le cas où le rancissement aurait été masqué par l'addition d'un alcali; 2° l'asepticité n'est pas absolue. Des cultures ont montré que de nombreux germes, dont quelques-uns pathogènes, pouvaient être rencontrés dans les conserves d'œufs. Pour ces deux raisons il serait opportun d'imposer aux fabricants la date de la préparation. H. COUSIN.

LA DISTILLATION SÈCHE DANS LE VIDE ET SON APPLICATION A L'ÉTUDE DES HYDRATES DE CARBONE

Conférence faite devant la Société Chimique de France le vendredi 21 mai 1920.

Par M. Amé PICTET

Professeur à l'Université de Genève.

Messieurs,

En m'invitant à prendre la parole dans cette séance, le Conseil de notre Société m'a fait un honneur auquel j'ai été extrêmement sensible et dont je lui exprime ma sincère gratitude. C'est avec joie que j'ai saisi cette nouvelle et précieuse occasion d'exposer devant les représentants de la Chimie française les travaux récents de mon laboratoire. J'ai cru pouvoir le faire, bien que ces travaux ne soient point de ceux qui touchent aux grands problèmes de la chimie moderne, ou même qui prêtent à des considérations d'un ordre un peu général. Le sujet dont je vous entretiendrai est beaucoup plus modeste; il s'agira d'un simple procédé opératoire, qui n'a en lui-même rien de très original, mais qui pourra peut-être, soit fournir à l'industrie quelques nouveaux produits, soit contribuer à accroître nos connaissances sur la constitution de certains composés du carbone. C'est ce dernier point que je considérerai surtout; en effet, quel que soit l'intérêt toujours croissant des applications industrielles, l'une des tâches qui incombent au préalable à la Chimie pure, reste bien de chercher à pénétrer de plus en plus dans la connaissance de la structure intime des corps que nous fournit la nature. Et si nous pouvons envisager avec une juste fierté ce qui a été accompli jusqu'ici à cet égard en Chimie organique, nous ne devons pas nous dissimuler que ce qui reste à

faire est bien plus considérable encore. Ce que nous savons, en effet, n'a trait qu'aux composés dont la molécule est relativement simple; mais à mesure que cette molécule s'alourdit et se complique, le travail du chercheur devient plus difficile, et notre ignorance commence. Or, ce sont précisément ces corps à grosses molécules (matières protéiques, hydrates de carbone, tanins, résines, etc.) qui présentent le plus d'intérêt au point de vue biologique, qui est l'un de ceux vers lesquels la chimie organique est destinée à évoluer.

Ce qui, à mon sens, rend l'étude de ces derniers composés particulièrement difficile, c'est moins leur état amorphe et leur nature de colloïdes, que le fait que les procédés d'investigation usités dans le reste de la chimie organique se trouvent trop souvent à leur égard en défaut. Il convient donc d'en trouver de nouveaux, et toute observation faite dans ce sens, tout perfectionnement, si minime soit-il, apporté à un procédé ancien, peut dès lors avoir son utilité.

C'est ce qui m'a encouragé, Messieurs, à choisir le sujet que je vais avoir l'honneur de vous exposer.

De tous les agents capables de disloquer les grosses molécules, de les résoudre en fragments plus accessibles à notre étude, le plus simple et le plus commode parait à première vue être la chaleur. En effet, toutes les substances organiques un peu complexes se décomposent à une température plus ou moins élevée, en donnant des produits volatils. Ce fait a été reconnu et utilisé depuis longtemps; la distillation sèche des charbons fossiles, du bois, des matières animales a fourni une foule de substances nouvelles, dont l'industrie a tiré le parti que vous savez. La chimie pure en a-t-elle profité de son côté pour acquérir quelque indication sur la nature de la houille, de la cellulose ou des albuminoïdes? On peut dire hardiment que non. D'où cela vient-il?

Cela vient de ce que la chaleur est un agent qui n'est pas simple dans ses effets. Elle est, si vous me permettez cette expression, une arme à deux tranchants. Si elle démolit les grosses molécules, elle complique les petites, en les condensant les unes avec les autres, en les modifiant de diverses manières; de sorte qu'il devient impossible de tirer de l'étude des produits d'une distillation pyrogénée aucun renseignement utile sur la nature des matériaux dont ils sont issus.

De là l'idée fort simple de réduire au minimum ces phénomènes secondaires en cherchant à soustraire aussi rapidement que possible à l'action de la chaleur les produits primaires de la décomposition. J'ai pensé que cela pourrait être réalisé si l'on effectuait la distillation, non plus à la pression atmosphérique, mais à une pression très réduite. On aurait ainsi quelque chance d'éloigner ceux de ces produits qui seraient suffisamment volatils à cette pression, avant qu'ils aient subi de nouvelles modifications.

Distillation de la houille.

Les premiers essais que j'ai faits dans ce sons, avec la collaboration de MM. L. Ramseyer et M. Bouvier, ont eu trait à la *houille.* Je me dispenserai de vous les décrire en détail, les *Annales de Chimie* ayant bien voulu, l'année dernière, insérer un exposé de nos expériences (1). Je me bornerai à les résumer en vous disant que, lorsqu'on distille la houille à une pression de 10 à 15 mm. de mercure, on obtient des produits tout autres que lorsque l'opération est faite dans les conditions habituelles. Il ne se forme que relativement peu de gaz, point d'ammoniaque, et un goudron qui est fort différent dans sa composition du goudron ordinaire; il ne contient aucun hydrocarbure de la série du benzène, pas de naphtaline ni d'anthracène, et, en fait de phénols, seulement quelques termes supérieurs de la série. Il est formé presque exclusivement de carbures hydro-aromatiques saturés et non saturés, homologues du cyclohexane et du cyclohexadiène, auxquels vient s'ajouter une petite quantité d'alcools de la même série.

Ce *goudron du vide*, chauffé à la température où sont portées les cornues des usines à gaz, se convertit en goudron ordinaire, avec toutes ses propriétés et tous ses constituants caractéristiques. On doit donc bien le considérer comme représentant un stade intermédiaire dans la décomposition pyrogénée de la houille. Celle-ci donne d'abord naissance, sous l'action de la chaleur, à des composés hydro-aromatiques, et ce n'est qu'à une température plus élevée que ceux-ci, en perdant une partie de leur hydrogène, se convertissent en composés aromatiques.

Le goudron ordinaire de houille n'apparaît donc plus comme le produit d'une synthèse pyrogénée, ainsi que le voulait Berthelot, qui admettait une décomposition complète de la houille en méthane, éthylène, acétylène, oxyde de carbone, suivie d'une série de poly-

(1) *Ann. de Chim.*, (9), t. 10, p. 249.

mérisations et de condensations successives de ces gaz, conduisant aux divers carbures aromatiques. Il faut au contraire regarder les matériaux de ce goudron comme résultant de la déshydrogénation de substances déjà cyclisées, préexistant dans la houille, et probablement aussi dans les végétaux qui l'ont formée.

D'autre part, le goudron du vide n'est autre chose qu'un pétrole. Les hydrocarbures qui le forment, et que nous avons isolés par une longue série de distillations fractionnées, se sont tous trouvés identiques à ceux des pétroles du Canada et de la Californie, si soigneusement étudiés par M. Mabery. On est tout naturellement porté à conclure de cette identité de composition à une similitude de provenance, et à penser que ces pétroles sont, comme la houille, d'origine végétale.

La distillation sous pression réduite ayant ainsi donné avec la houille le résultat que nous attendions, nous avons étendu nos recherches à une série d'autres substances. Ainsi qu'il fallait s'y attendre, le procédé ne s'est pas trouvé applicable à toutes. Malgré l'emploi du vide, il reste quelque peu brutal, et bien des composés sont d'une nature trop délicate pour y résister. Cela semble malheureusement être le cas des *matières protéiques*. La distillation de l'ovalbumine, celle de la gélatine, ne nous ont pas fourni jusqu'ici de renseignement bien nouveau sur leur constitution (1). Nous continuons néanmoins à nous en occuper.

Nous attendions davantage du *caoutchouc*; nous espérions obtenir quelques composés moins dépolymérisés que l'isoprène ou que le dipentène; mais sa distillation dans le vide nous a fourni les mêmes produits que ceux que l'on en a retirés depuis longtemps à la pression ordinaire.

Les *graisses* et les *savons* nous ont donné des mélanges d'hydrocarbures de la série aliphatique, identiques à ceux du pétrole de Pennsylvanie. Cela semble venir à l'appui de la théorie d'Engler sur l'origine de ce pétrole, et la différencier nettement de celle des pétroles cycliques (2).

Certains *alcaloïdes* à poids moléculaire élevé, quinine, morphine, codéine, strychnine, ont aussi été soumis à la distillation sous pression réduite. Ils semblent se scinder assez nettement en produits volatils, dont l'étude pourra fournir quelques indications nouvelles sur leur constitution.

(1) Expériences faites avec MM. M. Cramer et H. Goudet.
(2) Expériences faites avec M. J. Potok.

Enfin nous nous sommes adressés aux *hydrates de carbone*. Ici les résultats ont été plus concluants, et ce sont eux que je me permettrai de vous exposer maintenant avec un peu plus de détails.

Dans l'étude de ce chapitre si intéressant de la chimie organique qu'est celui des hydrates de carbone, on a procédé, comme partout ailleurs, du simple au compliqué; c'est-à-dire qu'on s'est occupé en premier lieu des sucres, monoses et bioses; et l'on peut dire qu'aujourd'hui, en ce qui les concerne, le terrain est bien déblayé. Une grande part en revient à Émile Fischer; mais bien d'autres y ont aussi contribué, et dans l'histoire des sucres on voit figurer en particulier, presque à chaque page, les grands noms de la chimie française, depuis Péligot et Boussingault, en passant par Pasteur, jusqu'à Ch. Tanret, pour ne citer que ceux qui ne sont plus; car cette belle tradition s'est maintenue, et plusieurs des membres actuels de la Société chimique se sont signalés à leur tour dans ce domaine par des découvertes qui ne le cèdent en rien comme importance à celles de leurs devanciers.

Mais si l'on est aujourd'hui à peu près au clair sur la constitution des sucres, il est fort loin d'en être de même de celle des dextrines, des amidons et des celluloses. J'ai pensé que ces substances étaient bien de celles qui, soumises au procédé de la distillation dans le vide, pourraient laisser percer quelques-uns des mystères de leur molécule. Et en effet nous avons pu, mes collaborateurs et moi, obtenir par ce moyen quelques indications nouvelles, que je vais vous signaler.

Je commencerai, si vous le voulez bien, par la cellulose.

Distillation de la cellulose.

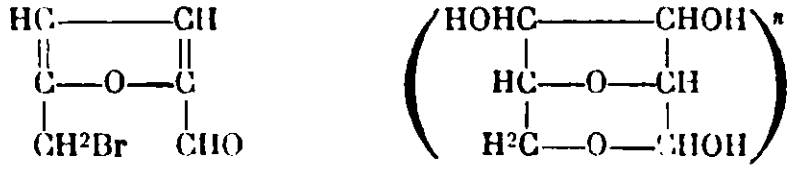
La cellulose est sans contredit la substance organique la plus abondamment répandue à la surface de notre globe. C'est aussi l'une des plus importantes par ses emplois multiples et comme matière première de plusieurs très grandes industries. Cependant, et malgré de nombreuses recherches, ce que nous savons de sa constitution chimique se réduit à peu de chose. On peut le résumer dans les quatre points suivants :

1° L'hydrolyse de la cellulose au moyen des acides la convertit en *glucose droit*. Cette transformation est lente, mais complète (Willstätter).

2° L'acétolyse fournit l'acétate d'un disaccharide, le *cellobiose* ou *cellose*. Ici la transformation n'est pas intégrale; elle ne dépasse pas le 40 0/0. Le cellobiose donne par hydrolyse, au moyen des acides ou de la cellase, exclusivement le glucose droit. Sa molécule résulte donc de l'union, avec départ d'eau, de deux molécules de ce dernier sucre. Découvert par Franchimont et par Skraup, le cellobiose a été l'objet de nombreuses recherches, notamment de la part de MM. Maquenne et Bertrand. M. Bourquelot vient d'en réaliser la synthèse par voie biochimique. Mais malgré ces beaux travaux, sa constitution n'est pas encore fixée dans tous ses détails.

3° L'étude des éthers a montré que des 5 oxhydryles du glucose, 3 préexistent dans la molécule de la cellulose.

4° Traitée en solution chloroformique par le gaz bromhydrique, la cellulose est convertie en partie (30 0/0 environ) en *bromométhylfurfurol* (formule I). C'est là la réaction de Fenton et



Gostling (1), que l'on observe aussi avec le lévulose, le saccharose, le chitose, l'inuline, mais que ne donnent pas (ou que ne donnent que dans une très faible mesure) les autres sucres, l'amidon et le glycogène.

Cette réaction, qui a lieu déjà à froid, ne saurait comporter une transposition intramoléculaire. On doit donc admettre chez tous les corps qui la fournissent, et notamment chez la cellulose, un groupement atomique constitué par un noyau hydrofuranique muni de deux chaînes latérales.

Ce groupement, que j'appellerai groupement du chitose, doit nécessairement subir, dans l'hydrolyse de la cellulose, une transposition en celui du glucose, puisque ce dernier sucre constitue le produit ultime et unique de cette hydrolyse. Il en résulte que ce groupement du chitose est le seul dont l'existence dans la molécule de la cellulose soit bien établie pour le moment. La formule II, que Green a proposée pour la cellulose, tient compte de ce fait. Elle n'indique cependant pas de quelle manière les *n* molécules sont reliées les unes aux autres; elle suppose de plus

(1) *Journ. chem. Soc.*, t. 79, p. 361.

que la molécule globale est formée de groupes tous identiques entre eux, ce qui est loin d'être prouvé.

Tel était l'état de nos connaissances lorsque j'ai entrepris, avec M. Jean Sarasin, de soumettre la cellulose à la distillation sous pression réduite. Nous nous sommes trouvés, dès notre première expérience, en face d'un résultat inattendu. Nous avons observé que lorsqu'on chauffe graduellement la cellulose du coton, dans un appareil distillatoire où l'on a fait le vide jusqu'à 10-15 mm. de mercure, on voit sa décomposition s'effectuer dès 210°. Il passe d'abord de l'eau, puis une huile presque incolore, qui cristallise au bout de peu de temps. Son poids atteint le 45 0/0 de celui de la cellulose; celui de l'eau est de 30 à 35 0/0; il reste dans la cornue 10 0/0 de charbon. L'eau contient une petite quantité de composés volatils, furfurol, acides formique et acélique, etc. Il se forme en outre des produits gazeux que nous n'avons pas recueillis.

Le produit principal peut être purifié par cristallisation dans divers dissolvants. Le meilleur est l'alcool méthylique bouillant, qui l'abandonne par refroidissement en superbes cristaux, parfois très volumineux, fusibles à 179°,5. L'analyse élémentaire et la cryoscopie assignent à ce corps la formule simple $C^6H^{10}O^5$. Il apparaît donc comme un produit de dépolymérisation de la cellulose. Il est assez soluble dans l'eau, lévogyre et doué d'une saveur à la fois sucrée et amère. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il se convertit, comme la cellulose elle-même, lentement mais intégralement en glucose droit. Il possède 3 oxhydryles alcooliques.

L'examen de ce corps nous a montré qu'il ne constituait point un composé nouveau, et qu'il avait été déjà décrit en 1891 par Tanret (1) comme un produit de l'hydrolyse de certains glucosides au moyen de l'eau de baryte. Tanret lui avait donné le nom de *lévoglucosane* pour le distinguer d'un corps de même composition, mais dextrogyre, que Gélis avait obtenu précédemment en chauffant le glucose à 170° et qu'il avait nommé glucosane.

La lévoglucosane n'est pas distillable à la pression ordinaire; elle se décompose dès 270° en donnant de l'eau, de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'acétone et des phénols. Ce sont là les produits principaux de la distillation sèche de la cellulose à la pression atmosphérique. On doit donc, ici aussi, considérer la lévoglucosane comme un produit intermédiaire dans cette dernière

(1) *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 11, p. 949.

opération. La proportion constante dans laquelle elle prend naissance, et qui approche beaucoup du 50 0/0, permet d'affirmer que, sous l'action d'une chaleur modérée, la cellulose se dédouble : une moitié se transforme en lévoglucosane, l'autre est profondément décomposée.

Constitution de la lévoglucosane.

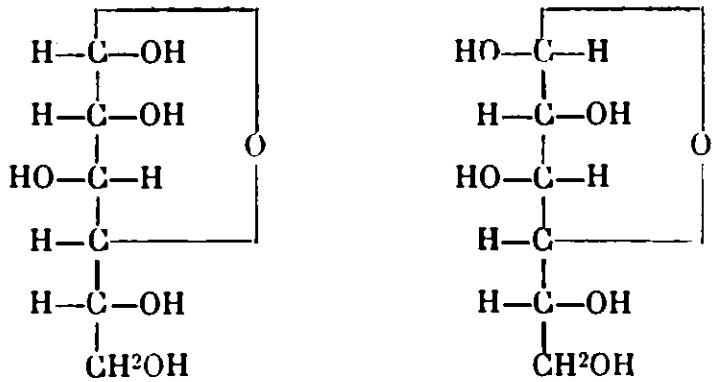
Tanret n'a publié aucune observation propre à l'élucider. Considérant que la lévoglucosane pouvait être regardée comme un produit do dépolymérisation de la cellulose, nous avons cru M. Sarasin et moi, pouvoir lui attribuer une structure analogue, et nous avons d'abord adopté la formule de Green (avec $n = 1$) qui nous a semblé propre à rendre compte de sa grande stabilité, de la difficulté de son hydrolyse, et de sa résistance à l'oxydation. En cela nous avons commis une erreur; nous avons eu le tort de donner trop d'importance à la relation qui nous est d'abord apparue entre la lévoglucosane et la cellulose, et pas assez à celle qui la rattache au glucose. Il est vrai que, le glucose ordinaire donnant par déshydratation un autre corps, la glucosane de Gélis, cela semblait rejeter au second plan cette dernière relation. Mais la suite des recherches que j'ai faites avec MM. Cramer et Goudet, nous a montré qu'il convient de faire intervenir ici des considérations d'ordre stéréochimique, et de distinguer entre les deux formes du glucose découvertes par Tanret. Nous croyons pouvoir affirmer aujourd'hui que si la glucosane est l'anhydride du glucose α, la lévoglucosane est celui du glucose β. Cela résulte de plusieurs observations, dont il me suffira de citer ici les deux suivantes :

1° Lorsqu'on met en présence, à la température ordinaire, la lévoglucosane et le chlorure d'acétyle, il y a en premier lieu formation du triacétate. Mais si le contact se prolonge, une 4e molécule du chlorure est fixée, et l'on obtient un dérivé tétra-acétylé et monochloré. Or ce dérivé est identique à l'acétochloroglucose β.

2° Le glucose β, soumis à l'action de la chaleur, perd de l'eau et se convertit en lévoglucosane. Cela peut se faire soit par distillation dans le vide, ainsi que l'a observé en premier lieu M. Karrer, à Zurich, soit par simple chauffage à 170°, ainsi que nous l'avons constaté nous-mêmes.

La formule constitutionnelle de la lévoglucosane doit donc découler de celle du glucose β par élimination des éléments d'une molécule d'eau. Cela exclut la première formule à laquelle nous nous étions arrêtés; par quelle autre doit-elle être remplacée?

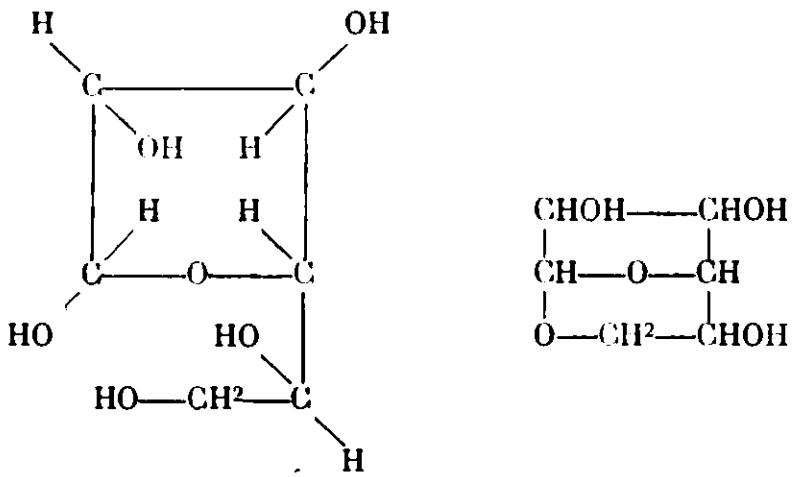
La stéréo-isomérie des glucoses α et β est exprimée généralement au moyen des deux formules de configuration suivantes,



m (α). IV (β).

dans lesquelles la position de l'oxhydryle attaché au carbone 1 varie seule. Il résulte des observations de Tanret, et de celles, plus probantes encore, de Böseken (1) que c'est la formule III qui doit être attribuée au glucose α et la formule IV au glucose β.

C'est donc de cette dernière formule que dérivera celle de la lévoglucosane par départ d'eau entre deux oxhydryles. L'un de ces oxhydryles sera nécessairement celui qui est attaché au carbone 1, puisque la lévoglucosane ne réduit plus la liqueur cupro-potassique. Mais quel sera l'autre?



(V). (VI).

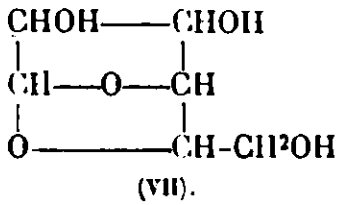
Il est difficile de s'en faire une idée au moyen des schémas graphiques, qui ne rendent pas compte des positions relatives réelles qu'occupent les atomes dans l'espace, ni des distances qui les séparent. Mais si l'on fait usage des modèles à trois dimensions, qui font apparaître ces relations beaucoup plus nettement, on voit

(1) *D. ch. G.*, t. 46, p. 2622.

que la chaîne latérale constituée par les carbones 5 et 6 n'est point dans le prolongement du plan formé par le noyau hydrofuranique; elle s'en détache, sous un angle de 109°, et cela du côté où se trouve l'oxhydryle 1; de sorte que la projection de la molécule sera beaucoup mieux rendue par la formule V.

En considérant cette formule, on voit que les oxhydryles 1 et 6 se trouvent en réalité, dans la molécule du glucose β, à proximité immédiate l'un de l'autre. Ils entreront donc en réaction, et cela d'autant plus facilement que l'un est un oxhydryle d'aldéhyde et l'autre un oxhydryle d'alcool primaire. Cela conduira à la formule VI pour la lévoglucosane.

On pourrait, il est vrai, envisager aussi la possibilité d'une réaction entre l'oxhydryle 1 et l'oxhydryle 5, ce qui donnerait la formule VII pour la lévoglucosane (1) : mais cette hypothèse me



(VII).

paraît peu vraisemblable, étant donnée la grande résistance que la lévoglucosane oppose à l'oxydation, résistance qui me paraît incompatible avec l'existence d'une chaîne latérale formée par un groupe alcoolique primaire.

Constitution de la cellulose.

Que peut-on conclure de ces expériences relativement à la constitution de la cellulose? En premier lieu, me semble-t-il, que la molécule de la cellulose ne résulte point de l'union de groupements atomiques tous identiques entre eux. Il y en a au moins de deux types différents, soit des groupements glucosiques β, qui apparaissent dans le cellobiose et dans la lévoglucosane, et des groupements chitosiques, que l'acide bromhydrique transforme en bromométhylfurfurol. Y en a-t-il d'autres encore? Cette question ne pourra être résolue que lorsque la constitution du cellobiose sera entièrement établie. Si de nouvelles recherches montrent, ainsi que cela me semble probable, que ce sucre est, comme le maltose, formé de l'union d'une molécule de dextrose β

(1) Voir à ce sujet les récentes observations de Denham et Woodhouse, *Journ. chem. Soc.*, t. **111**, p. 244.

et d'une molécule de dextrose α, il faudra admettre encore, dans celle de la cellulose, l'existence de groupements glucosiques α.

Il est assez difficile de déterminer exactement dans quelle proportion respective ces divers groupements concourent à la formation de la molécule cellulosique. On peut toutefois s'en faire une idée approximative en considérant les rendements obtenus dans les différentes décompositions de la cellulose. D'après Fenton et Gostling 100 gr. de cellulose fournissent en moyenne 30 gr. de bromométhylfurfurol, ce qui correspond à 25 0/0 du rendement théorique. Ost prétend avoir obtenu dans l'acétolyse 37,2 0/0 de cellobiose (à l'état d'octo-acétate). Nous avons vu, d'autre part, que 45 0/0 de la cellulose sont transformés par distillation en lévoglucosane. Il semblerait donc, en tenant compte des pertes inévitables au cours des expériences, que, dans la cellulose, pour 2 groupements glucosiques β, il y ait un groupement chitosique et un groupement glucosique d'un second type, probablement α; ce que l'on pourrait exprimer par le schéma suivant :

$$\begin{array}{c|c} \beta & \mathrm{Ch} \\ \hline \beta & \alpha\,? \end{array}$$

Dans l'acétolyse, le groupe α se détache avec l'un des groupes β pour former l'acétate de cellobiose (50 0/0), les autres donnent de l'acétate de glucose. Dans la décomposition par l'acide bromhydrique le groupe Ch contribue seul à la formation du bromométhylfurfurol (25 0/0), les 3 autres se convertissent dans la matière noire que l'on voit toujours se former en grande quantité pendant la réaction. Enfin, dans la distillation sous pression réduite, les groupes β se séparent à l'état de lévoglucosane (50 0/0), les autres, qui ne sont pas volatils sans décomposition, fournissent l'eau, le furfurol, le charbon, etc.

Comment ces différents groupes atomiques sont-ils reliés entre eux dans la molécule cellulosique? Ce ne peut être qu'au moyen de valences libérées par la rupture de l'un ou de l'autre des deux noyaux oxygénés (voir formules II et VI). Il ne saurait s'agir ici du noyau hydrofuranique, puisque celui-ci subsiste dans tous les produits de décomposition de la cellulose; c'est donc l'autre qui s'ouvre, donnant naissance à des restes bivalents qui se soudent les uns aux autres, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène, et en nombre peut-être considérable, formant ainsi un vaste réseau cyclique. La molécule de la cellulose prend ainsi un aspect qui n'est pas sans analogie avec celui que doit présenter la molécule

des alhuminoïdes, dans laquelle on admet aussi des restes bivalents divers réunis en chaînes fermées, mais par l'intermédiaire d'atomes d'azote.

On a bien souvent agité la question de savoir s'il existe plusieurs celluloses différentes, ou si celles que l'on retire du coton, du lin, du chanvre. de la paille, de la moelle de sureau, du bois, etc. Ne constituent qu'un seul et même corps chimique à un état de pureté plus ou moins grand. Dans l'espoir d'acquérir quelque indication à cet égard, M. de Wyss a, dans mon laboratoire, soumis à la distillation sous pression réduite la plupart de ces dernières substances. Il a, dans tous les cas, obtenu de la lévoglucosane, mais en quantité beaucoup moindre qu'avec le coton. J'estime que l'on peut conclure de ce fait à la pluralité des celluloses, et admettre qu'elles diffèrent chimiquement par la proportion plus ou moins grande de groupes glucosiques β que contient leur molécule.

Distillation de l'amidon.

Après la cellulose, nous avons, M. Sarasin et moi, étendu nos recherches à l'amidon. Nous l'avons soumis à la distillation sous la pression de 10-15 mm. exactement dans les mêmes conditions que la cellulose. Le résultat a été absolument identique : mêmes proportions de lévoglucosane, d'eau et de charbon. Ici, comme pour la cellulose, une moitié de la substance est transformée en lévoglucosane, l'autre moitié est décomposée.

On sait que l'amidon peut être converti, par les acides, intégralement en maltose, et que celui-ci est formé de l'union, avec perte d'eau, d'une molécule de dextrose α et d'une molécule de dextrose β. Il en résulte que l'amidon doit être constitué uniquement de groupements glucosiques α et β, en nombre égal. A la distillation, les premiers sont décomposés, les seconds passent à l'état de lévoglucosane.

On comprend dès lors ce fait, au premier abord surprenant, que la cellulose et l'amidon, bien qu'ils donnent par l'hydrolyse deux bioses différents, fournissent par décomposition pyrogénée le même produit, et avec un rendement identique. Cela vient de ce que, chez chacun des deux hydrates de carbone, une des moitiés de la molécule est chimiquement la même, c'est-à-dire formée des mêmes groupements glucosiques β, et que c'est cette moitié seule qui fournit la lévoglucosane.

Nous avons pris pour nos expériences l'amidon de pomme de terre du commerce, mélange des deux constituants, l'amylose et l'amylopectine, dont M. Maquenne a révélé l'existence. Il serait intéressant de soumettre ceux-ci séparément à la distillation dans le vide, ce qui pourrait peut-être fournir quelque indication sur leur relation constitutionnelle.

J'ajoute que nous avons obtenu aussi de la lévoglucosane en distillant le maltose et quelques glucosides β (arbutine, salicine, phlorizine) (1). Mais le lactose, le saccharose et l'inuline ne nous en ont point donné. La distillation sous pression réduite semble ainsi être un moyen de diagnose du groupe glucosique β.

Les hexósanes.

Les corps en $C^6H^{10}O^5$ auxquels on peut donner ce nom apparaissent à la suite des expériences que je viens de relater, non seulement comme les anhydrides internes des hexoses, mais aussi comme les constituants fondamentaux des hydrates de carbone supérieurs. On en connaît actuellement quatre :

La *glucosane*, obtenue par Gélis en chauffant le glucose α à 170°.

La *lévulosane*, qui se forme dans les mêmes conditions à partir du saccharose.

La *lévoglucosane*.

Et enfin l'*anhydroglucose* de Fischer qui prend naissance par une série de réactions à partir de l'acétobromoglucose. Mais cette dernière hexosane, qui possède un groupe aldéhydique libre, semble être d'une nature très différente des précédentes et, quel que soit son intérêt, je puis la laisser ici de côté.

La glucosane et la lévulosane n'ont été obtenues par Gélis qu'à l'état de sirops incristallisables et leur étude n'a été faite que d'une manière très superficielle. Nous avions espéré pouvoir les préparer dans de meilleures conditions en distillant dans le vide le glucose α et le lévulose. Mais, ainsi que j'ai déjà eu l'occasion de le dire, elles ne sont pas volatiles sans décomposition, du moins à la pression de 10-15 mm. En revanche, nous avons constaté qu'on peut les obtenir à l'état de grande pureté en modifiant légèrement le procédé de Gélis et en chauffant les deux sucres à 150° seulement, mais dans le vide. Elles prennent alors l'aspect de corps solides, et même cristallins. MM. J. Reilly et P. Castan ont entrepris l'étude de ces composés, sur lesquels je n'entre ici dans aucun détail.

(1) Expériences de M. H. Goudet.

Ce qui nous a engagés à examiner ces hexosanes de plus près, c'est une curieuse propriété qu'elles possèdent et sur laquelle je vous demande la permission de vous dire quelques mots pour terminer.

Les dextrines de polymérisation.

Ayant obtenu la lévoglucosane par une sorte de dépolymérisation de la cellulose et de l'amidon, j'ai eu l'idée de chercher à réaliser une transformation en sens inverse, c'est-à-dire la polymérisation de la lévoglucosane. J'ai trouvé qu'elle peut s'effectuer aussi aisément que l'opération contraire, et cela par la seule action de la chaleur. Lorsque l'on maintient à la température de 240° la lévoglucosane fondue, on voit, au bout d'une demi-heure environ, le liquide limpide devenir brusquement visqueux et opaque; si on le laisse alors se refroidir, il ne cristallise plus, mais se prend en une masse amorphe et friable. Celle-ci est toujours très soluble dans l'eau, mais elle ne se dissout plus dans l'alcool. Sa solution aqueuse a une saveur fade, et non plus sucrée; de plus, elle est devenue fortement dextrogyre. Ce sont là les propriétés caractéristiques des *dextrines*.

J'ai étudié cette réaction avec M. Jacques Pictet. Nous avons trouvé que l'on peut abaisser considérablement le point de transformation de la lévoglucosane par l'adjonction de catalyseurs. Nous avons d'abord pris comme tel le noir de platine. En sa présence la réaction a lieu déjà à 180°. Plus efficace encore est le chlorure de zinc, qui agit dès 155°.

Nous avons constaté ensuite que les deux autres hexosanes, la glucosane et la lévulosane, se comportent exactement de même, ainsi que leurs mélanges. Nous avons pu préparer ainsi toute une série de dextrines, simples et mixtes.

Ces corps, qui sont tous différents les uns des autres, possèdent cependant un ensemble de propriétés communes. Ce sont des poudres amorphes, qui n'attirent pas l'humidité de l'air. Ils donnent avec l'eau de vraies solutions, ce qui permet de déterminer leur poids moléculaire par la cryoscopie; celui-ci correspond uniformément à l'expression $(C^6H^{10}O^5)^4$.

Ces dextrines semblent être différentes de toutes celles que l'on a décrites jusqu'ici. Elles le sont en tous cas de celles qui ont été obtenues par hydrolyse de l'amidon, du glycogène ou de la cellulose. Elles s'en distinguent par un poids moléculaire beaucoup moindre, par un pouvoir rotatoire plus faible, et par le fait qu'elles ne sont pas colorées par l'iode. Elles ne sont pas davantage iden-

tiques aux amyloses de Schardinger et de Pringsheim, qui sont cristallisées et douées d'une saveur sucrée. Elles semblent avoir plus de rapport avec les dextrines artificielles obtenues par Grimaux et Lefèvre (1) et par Musculus et Meyer (2) dans le traitement du glucose par les acides sulfurique ou chlorhydrique. Toutefois ces auteurs les décrivent comme des substances déliquescentes et leur attribuent la formule $(C^6H^{10}O^5)^3$.

Quoiqu'il en soit, le principal intérêt de ces dextrines de polymérisation réside dans leur hydrolyse. Lorsqu'on fait bouillir leurs solutions aqueuses avec un peu d'acide sulfurique, elles se convertissent en hexoses (glucose ou lévulose); mais si l'on remplace l'acide sulfurique par l'acide oxalique, et que l'on ne prolonge pas l'ébullition au-delà de 2 ou 3 heures, l'hydrolyse semble être arrêtée, en partie du moins, à un stade intermédiaire. En effet, le produit de la saccharification, traité par la phénylhydrazine, donne des osazones facilement solubles dans l'eau chaude et qui ne se déposent que par le refroidissement. C'est là, on le sait, la réaction caractéristique des hioses. Nous pensons être ainsi en possession d'un nouveau procédé d'obtention synthétique des sucres en C^{12}, qui viendra s'ajouter à celui qui a permis à Fischer d'obtenir le mélibiose, et à la méthode biochimique au moyen de laquelle M. Bourquelot a réalisé ses belles synthèses du gentiobiose, des galactobioses et du cellobiose.

De toutes les dextrines que nous avons préparées, celle qui à ce dernier point de vue devait le plus nous intéresser, est la dextrine mixte obtenue par la polymérisation d'un mélange équimoléculaire de glucosane et de lévoglucosane. Contenant en nombre égal les groupements glucosiques α et β, elle pouvait donner, par hydrolyse ménagée, le maltose.

En traitant cette dextrine par l'acide oxalique, nous avons obtenu un sirop presque incolore. Celui-ci n'a commencé à cristalliser qu'après introduction d'une parcelle de maltose; il semblait donc contenir ce sucre, mais mélangé sans doute à plusieurs autres, et il aurait été difficile de l'en séparer s'il n'était connu que le maltose se distingue avantageusement de ses congénères par la facilité avec laquelle il donne un nitraté bien cristallisé. Profitant de cette particularité, nous avons traité notre sirop, à la température de 0°, par un mélange d'acides sulfurique et nitrique. Nous avons obtenu un produit pâteux, que nous avons étalé sur des

(1) *C. R.*, t. 103, p. 14[illegible].
(2) *Bull. Soc. Chim.*, (2) t. 35, p. 368.

plaques de porcelaine poreuse. Au bout d'un jour, toutes les parties liquides ayant été absorbées, il est resté une substance parfaitement sèche, cristalline et blanche. Celle-ci présente le même aspect, les mêmes solubilités, et le même point de fusion (164-165°), que l'octonitrate de maltose préparé dans les mêmes conditions. Malheureusement, cette expérience, qui date de quelques jours seulement, n'a pu être terminée. J'aurais vivement désiré pouvoir encore retirer le sucre de son nitrate et vous donner aujourd'hui les preuves décisives de son identité avec le maltose. Le temps m'a manqué pour cela, à mon grand regret.

Telles sont les quelques observations auxquelles nous ont conduits, mes collaborateurs et moi, l'étude de la distillation des hydrates de carbone sous pression réduite. Je m'excuse auprès de vous, Messieurs, de ne vous avoir apporté, sur beaucoup de points, que des résultats qui ne sont pas encore définitifs. Je m'excuse surtout de vous avoir tenus si longtemps sur un sujet que vous avez sans doute trouvé très aride. Je ne vous en suis que plus reconnaissant de la bienveillante attention que vous avez prêtée à mon exposé.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Réunion générale de la Pentecôte 1920.

Le programme de réunion de la Pentecôte 1920 comportait :

1° Une Conférence de M. Aimé Pictet, professeur à l'Université de Genève sur *La distillation sèche sous pression réduite et son application à l'étude des hydrates de carbone.*

Cette Conférence fut faite le vendredi 21 mai 1920 à 16 h. 1/2 dans la grande salle de la Société d'Encouragement. Le savant génevois intéressa vivement son auditoire par l'exposé de ses expériences originales et de ses vues sur la constitution de la cellulose.

On trouvera le texte de cette Conférence en tête du présent numéro du *Bulletin*.

2° La proclamation des prix décernés par la Société; elle fut faite à l'issue de la conférence.

Le prix Nicolas Leblanc a été attribué à Mme Ramart-Lucas.

Le prix Adrian a été attribué à M. R. Delaby.

3° Un Banquet, qui réunit chez Marguery, le vendredi soir à 7 h. 1/2, les membres de la Société.

Parmi les personnalités ayant répondu à l'invitation de la Société chimique citons : M. Amé Pictet, professeur à l'Université de Genève; MM. Bochand, vice-président de la Société des chimistes français; Cazeneuve, président de la Société des chimistes-experts; Chabrié, directeur de l'Institut de chimie appliquée; Chesneau, directeur de l'Ecole supérieure des Mines; Darzens, président de la Société de Chimie-physique; Delaby, lauréat de la Société chimique de France; Derrien, professeur à l'Université de Montpellier; Duchehin, président du Syndicat général des produits chimiques; Fleurent, président du Syndicat des ingénieurs-chimistes français; Gérard, secrétaire général de la Société de Chimie industrielle; Kestner, président de la Société de Chimie industrielle; Lambling, professeur à la Faculté de médecine de Lille; Marie, secrétaire général de la Société de Chimie-physique;

MAURAIN, directeur de l'Office des recherches et inventions; Mme RAMART, lauréat de la Société chimique de France; M. SCHAEFFER, secrétaire général de la Société de Chimie biologique.

Assistaient, en outre, au banquet :

MM. Auger, Belloni, Berlemont, G. Bertrand, Bienaimé, Bjornwall, Biaise, Bougault, Bourcart, Bouvier, Campton, Copaux, Delépine, Detœuf, Fourneau, Frossard, Gallagher, Guyot, Haller, Hay, de Kap-Herr, Kita, Kling, de Laire, Le Bel, Lemeland, Marquis, Mestrezat, Mignonac, Moureu, Olaru, C. Poulenc, Puyal, Mme Rosenblatt, MM. Thesmar, Tiffeneau, Valeur.

A l'heure des toasts, M. le Président se leva pour remercier les personnalités scientifiques, les grands industriels, les représentants des Sociétés et des Associations chimiques d'avoir témoigné, en assistant à la Réunion générale de la Pentecôte, de leur intérêt pour la Science et de leur sympathie pour la Société chimique de France et il termina par ces paroles :

En renouvelant nos félicitations et nos remerciements à M. le professeur Amé Pictet pour sa belle Conférence de cet après-midi, je le remercierai encore d'avoir bien voulu nous consacrer quelques-uns des trop courts moments de son séjour à Paris.

La présence amicale de notre collègue génevois évoque les sentiments de reconnaissance que nous éprouvons à l'égard du peuple suisse, lequel s'est montré, au cours de la guerre, si généreux pour nos réfugiés des régions envahies, pour nos prisonniers, pour nos malades et pour nos blessés.

Formé de races diverses, mais unies par le clair bon sens et la loyauté, le peuple suisse a ressenti très vivement la violation du Luxembourg et de la Belgique dont la neutralité étaient, comme la sienne, garanties par des traités.

Malheureusement, obsédé par l'influence boche, placé au milieu de la fournaise, encerclé moralement et matériellement, il a dû comprimer en lui-même ses sentiments en faveur du Droit et des Alliés; il a dû subir une neutralité pénible que l'un de ses écrivains, Benjamin Valloton, me parait avoir très bien décrite dans son livre « Ce que pense Potterat », publié en 1915.

Aussi, lorsqu'un train de rapatriés ou de blessés traversait la Suisse, le peuple ami se rattrapait de sa contrainte ; des centaines et des milliers de ces braves gens, appartenant à toutes les situations, se précipitaient aux gares, même de nuit. Et c'était des distributions de vêtements de toutes sortes ; rien ne manquait ; il

y avait jusqu'à des bretelles, pour que nos hommes qui, parfois, étaient obligés de soutenir leur pantalon, aient enfin les mains libres. C'était aussi des distributions de vivres, sans oublier les friandises, du chocolat pour les vieux, du tabac pour les grands, du sucre d'orge pour les petits. Et, en plus des vêtements et des vivres, il y avait par-dessus tout le réconfort moral : les chaudes poignées de mains, les paroles encourageantes, les souhaits partis du fond du cœur, souvent de petits billets contenant les mots émus que la gorge n'aurait pas laissé passer. Il y avait aussi de petits drapeaux, des cocardes, des rubans autour des paquets, dont les trois couleurs donnaient un avant-goût de la France bientôt retrouvée, et même, pensée vraiment touchante que j'ai lue dans Potterat, des bouquets de fleurs odoriférantes pour les aveugles, afin que ces malheureux sentissent, au moins, puisqu'ils ne voyaient plus.

Vous pourrez dire, mon cher collègue, en rentrant dans votre pays, que la sympathie étroite qui liait déjà les chimistes français aux chimistes suisses s'est encore accrue de tant de bonté pendant la guerre. Vous pourrez assurer qu'à l'idéal multiple qui nous unissait . le culte de la Science, de la Liberté et de la Justice, s'ajoute aujourd'hui de notre côté, une inoubliable reconnaissance.

Messieurs, je lève mon verre à la santé de nos invités et de tous les chimistes étrangers qui se sont groupés autour de nous ce soir. Je lève mon verre au progrès de la Chimie sous toutes ses formes, à l'union toujours plus étroite de ses disciples et au développement des Sociétés chimiques.

M. Pictet répondit au discours de M. Bertrand en lui exprimant toute sa gratitude pour les paroles si éloquentes et si pleines de cordialité qu'il a adressées à la Suisse. Il en est profondément touché. Ce que la Suisse a pu faire, pendant ces cinq dernières années, pour atténuer les souffrances de la guerre, elle l'a fait de grand cœur, heureuse d'accomplir les devoirs humanitaires que lui imposait sa neutralité. A Genève en particulier, la population tout entière a reçu de son mieux les internés français qui lui étaient attribués. Beaucoup d'entre eux ont fréquenté son Université, et M. Pictet a eu le privilège d'en recevoir plusieurs à ses cours et dans son Laboratoire. Il en a été pleinement satisfait, et il exprime le vœu que les excellentes relations qui ont été nouées ainsi puissent se poursuivre à l'avenir par l'échange d'étudiants, voire même de professeurs, entre les deux pays, et grâce à un

meilleur accord des programmes d'études et des équivalences de grades.

M. Pictet remercie aussi la Société chimique de France de l'accueil qu'elle lui a fait personnellement; accueil qu'il connait pour en avoir déjà été l'objet, mais qui le laisse chaque fois plus reconnaissant envers ses collègues et amis de Paris. Il termine en portant son toast à la Science française, qui a été l'un des facteurs de la victoire, et dont il ne doute pas que la paix, si chèrement achetée, voie l'épanouissement toujours plus complet.

M. Haller, ancien Président, s'adressant à M. C. Poulenc, Président de la Société pendant les années de guerre, de 1914 à 1919, prononça les paroles suivantes :

Mon cher Président,

Par l'organe de son bureau, la Société chimique, que vous avez présidée avec tant d'autorité et de ponctualité pendant toute la durée des hostilités, a manifesté le désir que ce soit un ancien Président qui vous témoigne, aujourd'hui, la gratitude de vos confrères pour l'intérêt et le dévouement inlassables que vous avez montrés à l'égard de notre Compagnie.

Je n'ai eu garde de me dérober à cet honneur. Il m'est en effet agréable et doux de rappeler ici, en cette fête familiale, tout ce que la Chimie Française vous doit, non seulement pendant votre longue présidence, mais encore par l'orientation pleine de conséquences fructueuses que vous avez su donner au champ d'action qui vous a été dévolu par les circonstances.

A l'encontre de beaucoup de chefs qui président aux destinées de notre industrie chimique, vous ne vous êtes pas borné à acquérir uniquement des idées générales, sous le fallacieux prétexte que, sous leur égide, l'homme qui en est pourvu a toutes les compétences et est en mesure de diriger avec succès n'importe quelle entreprise. De bonne heure vous avez compris que, pour avoir l'ascendant nécessaire qu'implique toute direction, il fallait, une fois en possession de ces indispensables idées, aborder résolument l'étude particulière de la science qui est à la base de l'industrie dont vous deviez assurer le développement et le succès.

En même temps que vous complétiez vos connaissances théoriques, vous fréquentiez avec constance le laboratoire où vous vous initiiez à toutes les méthodes de préparations et de mesures que comporte l'éducation d'un chimiste de carrière. Vous ne le quittez,

ce laboratoire, qu'après avoir fait sanctionner vos études par un travail magistral qui vous a valu le grade de docteur ès sciences de l'Université de Paris.

La science, dut-elle être consacrée par les plus beaux diplômes, ne confère cependant pas les qualités requises pour avoir l'autorité d'un chef. Ces qualités constituent un don de la nature, on les porte en soi. L'École peut tout au plus enseigner à chacun les méthodes adéquates pour tirer le meilleur parti de l'héritage légué par ses ascendants.

Fort de votre savoir et de vos dons naturels, vous prenez rang, à côté de vos aînés, dans le Triumvirat chargé de donner les directives nécessaires à la prospérité de votre maison.

Votre heureuse influence n'a pas tardé à se manifester. Pénétré de l'importance qu'il y avait à introduire les méthodes scientifiques dans vos usines, vous en bannissez aussitôt l'empirisme et confiez vos fabrications à des hommes d'une compétence éprouvée, à des chimistes de profession. Là ne se borne pas votre ambition. Pour être en mesure de réaliser toutes vos conceptions, vous créez de toutes pièces une usine modèle, avec des laboratoires de contrôle et de recherches, que vous peuplez de collaborateurs choisis, avec une grande largeur d'esprit, parmi les savants les plus qualifiés sans vous préoccuper ni de l'habit ni de la robe qu'ils revêtent. Votre rêve est en effet de faire de votre établissement un centre de production intellectuelle destiné, non seulement à perfectionner les fabrications courantes, mais encore à l'alimenter sans cesse par des créations nouvelles. C'est actuellement la vraie et seule manière d'assurer la perennité d'une maison.

La guerre vous a surpris en pleine évolution, mais néanmoins prêt à répondre à l'appel que vous ont adressé les Pouvoirs publics. Ce que fut le concours apporté par votre Société à la Défense nationale, seuls quelques initiés en connaissent l'étendue et la variété. Que ce soit dans votre usine de Vitry ou dans celle de Loriol, avec son annexe Le Pouzin, vous n'avez pas hésité à entreprendre toutes les préparations que les divers compartiments de la guerre demandaient à votre bonne volonté et à votre patriotisme. Au Service des Poudres vous avez livré près de 4.000.000 de kilos de phénol; au Matériel chimique de guerre, vous avez fourni un contingent respectable de produits lacrymogènes et d'asphyxiants et vous avez pourvu le Service de Santé de tout l'arsenal de remèdes et de produits antiseptiques dont il avait besoin. Ce bel effort, vous l'avez accompli simplement, sans ostentation et sans bruit, comme une chose naturelle. Et c'est

avec la même simplicité, nuancée d'une courtoisie native, que vous avez dirigé la barque quelque peu fluctuante de notre vénérable Société. Presque toutes nos séances ont été présidées par vous, personnellement, ainsi que les nombreuses réunions du Conseil où nous avons cherché ensemble, comment, avec la cherté croissante du papier et de l'impression, nous pourrions sauver notre *Bulletin* du naufrage qui le menace.

Nous faisons des vœux pour que vous consentiez à nous prolonger votre concours, car plus que jamais nous avons besoin de vos lumières et de vos encouragements. Nous comptons également que votre longue fréquentation avec nous, francs tireurs de la pensée et de la recherche pour elle-même, vous aura convaincu que, pour désintéressée et parfois chevaleresque qu'elle est, cette recherche n'est pas toujours inféconde pour l'industrie et qu'elle mérite d'être soutenue dans l'organe chargé d'en assurer la diffusion.

Je m'arrête, de crainte d'offenser votre modestie, et suis heureux de vous remettre, au nom de tous mes collègues, cette médaille à l'effigie de Chevreul, un de nos maîtres les plus illustres et les plus vénérés, en hommage de la sollicitude que vous avez témoignée envers notre Société, durant les événements tragiques que nous avons vécus ensemble. Elle symbolise tout à la fois le travail fécond et la sagesse. Vous pratiquez l'une et l'autre; puissiez-vous en cueillir les fruits aussi longtemps que notre glorieux ancêtre en Chimie.

M. C. Poulenc répondit :

Mon cher Président,

Je vous remercie très sincèrement des paroles si aimables que vous venez de m'adresser au nom de nos collègues de la Société chimique, et la marque de sympathie qu'ils viennent de me donner en m'offrant cette médaille en souvenir de ma présidence me touche profondément.

Il ne me semblait pas que le fait d'avoir accompli mon devoir simplement, et peut-être parfois bien imparfaitement, méritat une pareille récompense! Votre indulgente sympathie en a décidé autrement, je vous en exprime toute ma gratitude.

Cette médaille sera pour moi le plus précieux des souvenirs. Elle me rappellera, non sans émotion, toutes les phases de l'existence de notre Société durant ces longs jours d'épreuve ; elle me remémorera surtout le dévouement et l'affection dont les membres

du Bureau et du Conseil de la Société chimique n'ont cessé de m'entourer au cours de ma présidence, et, de cela, je leur serai toujours infiniment reconnaissant.

Mes chers collègues, permettez-moi de porter la santé de notre Président, M. Gabriel Bertrand, et de boire à la grandeur et à la prospérité toujours croissante de notre chère Société.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 JUIN 1920.

Présidence de M. ANDRÉ, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. Florent-Robert MANOUVRIEZ, 2, rue du Thouron, à Grasse (Alpes-Maritimes).

M. Emile MARTIN-SANS, préparateur à la Faculté des Sciences, 21, allée Saint-Michel, à Toulouse (Haute-Garonne).

M. le Dr John THOMAS, director of Scottish Dyes, Ltd., Murrell Hill Works à Carlisle, Angleterre.

Est proposé pour être membre résidant :

M. POURQUERY, 54, rue Lamartine, à Paris, présenté par MM. HUCHET et MARQUIS.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Paul JARMON, docteur en pharmacie, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste, chef des travaux à la Faculté des Sciences de Toulouse, présenté par MM. SABATIER et MAILHE.

Mlle Jeanne REY, licenciée ès sciences, professeur au Lycée de jeunes filles, à Besançon ;

Mlle Jeanne BONNEFOY, licenciée ès sciences, 40, rue Charles-Nodier, à Besançon;

M. Olivier DORUIER, rue Champrond, à Besançon ;

Présentés par M. et Mme MARTINET.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

La Fermentation alcoolique et le philothion. Rôle des travaux français, manuscrit de M. J. de Rey-Pailhade.

Méthode pratique de détermination du point d'ébullition avec de petites quantités de substance, de M. V. Arreguine.

La formación de la β-metil-umbelliferona como reacción del ácido aceto-acético y sus esteres, de MM. V. Arreguine et E. D. Garcia.

M. le Président informe la Société de la mort de notre collègue M. Adolphe Carnot, membre de l'Institut, directeur honoraire de l'École des Mines, membre de la Société chimique depuis 1873. Il retrace en quelques mots la carrière de ce savant et rappelle ses principaux travaux.

Sur quelques sels du cupferron.

M. V. Auger et Mlle Ch. Caspar ont préparé et analysé quelques sels de *cupferron*, sel d'ammonium de la phénylnitrosohydroxylamine.

En solution acide, on obtient, avec l'acide molybdique employé en excès, le composé $C^6H^5N^2O^2MoO^3$, insoluble dans le chloroforme ; avec un excès de cupferron c'est le composé $(C^6H^5N^2O^2)^2MoO^3$ qui prend naissance. Il cristallise en belles tablettes jaunâtres très solubles dans le chloroforme.

L'antimoine donne le sel $Sb(C^6H^5N^2O^2)^3$ cristallisant en larges tablettes incolores, de la solution chloroformique.

Le bismuth fournit un précipité $Bi(C^6H^5N^2O^2)^3$ très peu soluble dans l'alcool, cristallisant en aiguilles du toluène bouillant.

Le mercure fournit un sel cristallisé eu aiguilles, peu soluble dans l'alcool.

En solution neutre, le nickel et le cobalt, donnent des sels très solubles dans l'alcool, en aiguilles respectivement vertes et roses. de formule $Me:(C^6H^5N^2O^2)^2$.

L'étude des sels de cupferron sera continuée.

Action de la triméthylamine sur les iodures d'ammonium quaternaires.

Au cours d'un travail sur les éthers de la choline, MM. Fourneau et Page (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 15, p. 544; 1914) ont observé que dans l'action de la triméthylamine sur les éthers de l'iodhy-

drine du glycol, il se séparait une certaine quantité d'iodure de tétraméthylammonium provenant, sans aucun doute, de l'action de la triméthylamine sur les iodures de la choline formés. Cette réaction accessoire qui, dans ce cas particulier, a lieu déjà à 100°, se produit dans la plupart des cas où on met en œuvre des iodométhylates, et la température de réaction est variable suivant les iodométhylates employés.

L'étude de cette réaction a été reprise et appliquée en particulier à l'iodométhylate d'éphédrine. Celui-ci, chauffé à 180° avec de la triméthylamine en solution dans un mélange à parties égales de benzène et d'alcool, donne quantitativement l'iodure de tétraméthylammonium qui se sépare déjà dans les solutions chaudes, et la méthyléphédrine :

$$\begin{array}{c} C^6H^5CHOHCHCH^3 \\ | \\ N(CH^3)^3I \end{array} + N(CH^3)^3 = \begin{array}{c} C^6H^5CHOHCHCH^3 \\ | \\ N(CH^3)^2 \end{array} + IN(CH^3)^4$$

Cette méthyléphédrine, qui est active sur la lumière polarisée et qui n'a donc pas été racémisée par le chauffage avec la triméthylamine, parait différente de celle qui a été isolée par Miller (*Arch. d. Pharm.*, 1902, p. 481) des eaux-mères de la préparation de l'iodométhylate d'éphédrine. Son point de fusion, en effet, avant toute recristallisation, est de 80° (méthyléphédrine 60°); son chlorhydrate fond à 180°. Elle fournit un chlorhydrate d'un dérivé benzoylé cristallisé en belles aiguilles, fondant à 194-195° et doué d'un pouvoir anesthésique local très intense.

Cette méthode permet donc de préparer facilement en partant des iodures d'ammonium quaternaires, les bases tertiaires correspondantes. Elle peut avoir une certaine utilité dans les cas où la distillation sèche des iodométhylates s'accompagne, en tout ou en partie, de leur décomposition.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 JUIN 1920.

Présidence de M. R. LOCQUIN, *président*.

Est présenté comme membre non résidant :

M. Paul JOB, maître de conférences de chimie physique à la

Faculté des Sciences, Institut de chimie, 67, rue Pasteur à Lyon, par MM. Grignard et Locquin.

M. Seyewetz fait une causerie intéressante et très documentée sur les procédés de synthèse de l'ammoniac et la fabrication de l'acide nitrique à partir de la cyanamide pendant la guerre.

M. H. Barbier communique une note sur l'obtention de colorants sensibilisateurs à partir des sulfométhylates de bases quinoléiques contenant le groupement diméthylamino.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 18 MAI 1920

Présidence de M. Berg.

La Section, dont les travaux ont été interrompus et le bureau décimé pendant la guerre, décide de se reconstituer. Il est procédé immédiatement au renouvellement du bureau pour 1920. Sont élus :

Président : M. Rivals ; vice-présidents : MM. Gladysz et Berg; secrétaire : M. Bimar.

Sur la proposition de M. Rivals on décide de réunir la Section chaque mois, les réunions devront être alternativement oonsacrées soit à une conférence sur un sujet d'actualité, soit aux communications personnelles des membres de la Société.

M. Berg fait une communication sur :

Le dosage des mélanges de thiourée et de sulfocyanures.

L'auteur montre les raisons pour lesquelles le dosage des sulfocyanures par liqueur titrée d'argent (méthode de Volhard) est faussé par la présence de la thiourée :

1° La thiourée précipite le nitrate d'argent à l'état de thiourée argentique, même en solution acide ;

2° La thiourée déplace tout d'abord l'acide sulfocyanique du sulfocyanure d'argent ;

3° Il se forme ensuite une combinaison de formule $CNSAg.2CS(NH^2)^2$.

Le dosage des deux corps peut se faire en les précipitant en solution ammoniacale par le nitrate d'argent. Il se forme un mélange de sulfure et de sulfocyanure d'argent. Après avoir acidulé la liqueur et avoir filtré et lavé le précipité, on sépare le sulfure et le sulfocyanure soit par l'hyposulfite de sodium, soit par le cyanure de potassium. La pesée du sulfure restant donne la thiourée.

La solution du sulfocyanure dans l'un ou l'autre réactif est ensuite précipité par l'hydrogène sulfuré. La pesée du nouveau précipité de sulfure permet de calculer le sulfocyanure.

M. Clot donne lecture de deux communications :

L'une porte sur l'analyse d'un échantillon de pois du Cap de Madagascar, avec indications sur la marche suivie et les résultats obtenus; la teneur très faible en glucoside cyanogénétique en rend la consommation inoffensive.

L'autre étudie la composition de deux graines de palmiers de Madagascar, le Borassus madagascariensis et l'Hyphaène shatan, l'examen des huiles et les produits obtenus par hydrolyse des celluloses.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 73. — Une édition américaine du Traité élémentaire de chimie de Lavoisier, publiée à Philadelphie en 1799, par MM. GRAHAM LUSK et Jean LE GOFF.

(14.5.1920)

Lavoisier publia un traité élémentaire de chimie qui résumait les connaissances chimiques de cette époque et qui a servi longtemps de modèle aux nombreux ouvrages publiés depuis sur ce sujet.

Ce traité (1) parut au début de 1789, chez Cuchet, libraire, en un volume in-8° dont voici la première page :

TRAITÉ
ÉLÉMENTAIRE
DE CHIMIE

présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes avec figures :

Par M. Lavoisier, de l'Académie des Sciences, de la Société Royale de Médecine, des Sociétés d'Agriculture de Paris et d'Orléans, de la Société Royale de Londres, de l'Institut de Bologne, de la Société Helvétique de Basle, de celles de Philadelphie, Harlem, Manchester, Padoue, etc.

A Paris
Chez Cuchet, libraire rue et Hôtel Serpente.

M.DCC.LXXXIX

Sous le privilège de l'Académie des Sciences
et de la Société Royale de Médecine.

Cet ouvrage comprend une préface ou discours préliminaire, une table des chapitres, qui précèdent le traité proprement dit qui a 558 pages et qui se divise en trois parties : La première étudie la formation des fluides aériformes et leur décomposition, la combustion des corps simples et la formation des acides. La seconde renferme les tableaux des corps simples, de leurs diverses combinaisons et des différents sels. Dans la troisième, Lavoisier décrit tous les appareils et toutes les opérations manuelles qui ont rapport à la chimie.

Les descriptions sont facilitées par 13 planches gravées avec beaucoup de soin par Mme Lavoisier.

Un second tirage eut lieu plus tard, *cette même année*, mais cette fois en deux volumes avec pagination continue (2).

Le tome premier dont nous reproduisons ci-contre le frontispice, comprend le discours préliminaire, la table des chapitres et les 322 premières pages du traité.

(1) Bibliothèque Nationale, R. 17236.
(2) Bibliothèque Nationale, R. 17234 — R. 17235.

Le tome second renferme la table des chapitres et les 235 pages

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE,

PRÉSENTÉ DANS UN ORDRE NOUVEAU ET D'APRÈS LES DÉCOUVERTES MODERNES;

Avec Figures :

Par M. LAVOISIER, *de l'Académie des Sciences, de la Société Royale de Medecine, des Sociétés d'Agriculture de Paris & d'Orléans, de la Société Royale de Londres, de l'Institut de Bologne, de la Société Helvétique de Basle, de celles de Philadelphie, Harlem, Manchester, Padoue, &c.*

TOME PREMIER.

A PARIS,

Chez CUCHET, Libraire, rue & hôtel Serpente.

M. DCC. LXXXIX.

Sous le Privilège de l'Académie des Sciences & de la Société Royale de Médecine.

restantes. A la suite viennent des tables à l'usage des chimistes; 30 pages, une table des matières : 27 pages, trois extraits des

registres de l'Académie Royale des sciences, de la Société Royale de Médecine et de la Société d'Agriculture : 33 pages, puis 2 pages pour les fautes d'impression et additions, enfin 13 planches, en tout 695 pages de texte.

La deuxième édition, semblable à la première et comme elle imprimée chez Chardon, rue de la Harpe, parut chez le même libraire, en MDCCXCIII en 2 volumes in-8°, avec pagination distincte (1).

On a toutefois supprimé les 2 dernières lignes du titre : sous le privilège de l'Académie des Sciences et de la Société Royale de Médecine.

Le second volume de la troisième édition (2) qui parut chez Deterville, rue du Battoir, n° 16, quartier de l'Odéon, l'an IX, 1801, comprend en outre des mémoires sur la respiration et la transpiration disposés comme il suit :

1° P. 173-188 : Expériences sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poumon. En note : M. Séguin a coopéré aux expériences consignées dans ce mémoire et les suivants :

2° P. 189-215 : Mémoire sur la respiration des animaux.

3° P. 216-233 : Premier mémoire sur la transpiration des animaux.

4° P. 234-253 : Second mémoire sur la transpiration des animaux.

D'après Grimaux, le biographe de Lavoisier, le Traité de chimie fut traduit en anglais, en italien et en hollandais.

La traduction anglaise est de Robert Kerr, membre du Collège Royal des Chirurgiens et de la Société Royale de Médecine d'Edimbourg.

Dans cette même ville, Black enseignait la chimie et il devait bientôt se rallier à la doctrine de Lavoisier auquel il écrivait :

« Je cherche à faire comprendre à mes élèves les principes et les explications du nouveau système que vous avez si heureusement inventé, et je commence à le leur recommander comme plus simple, plus aisé, mieux soutenu par les faits que l'ancien système ».

La première édition anglaise (3) parut en 1790 chez William Creech à Édimbourg et l'ouvrage était aussi en vente à Londres chez G. G. and J. J. Robinson and T. Kay.

(1) Bibliothèque Nationale, R. 17237 — R. 17238.
(2) Bibliothèque de l'Institut de France, M. 1648.
(3) Bibliothèque du British Museum, 1035 g 16.

Il y eut bientôt deux nouvelles éditions et d'après des recherches faites au British Museum, une quatrième en 1799.

Le traducteur fait suivre l'avertissement de la troisième édition du post-scriptum suivant :

« Le monde savant déplore profondément la mort tragique et prématurée du grand Lavoisier qui laisse un rare exemple de l'association du génie et de la richesse. En même temps qu'il remplissait avec distinction de nombreuses charges publiques, il consacrait sa fortune princière et son grand talent à la culture assidue et au plus heureux développement des sciences ».

Carrington Bolton, dans la bibliographie du mot « chemistry » de la *Smithsonian Institution* indique une cinquième édition qui parut à Édimbourg en 1802 et aussi à New-York en 1806.

D'après des renseignements fournis par le professeur Enrique Hauser auquel nous adressons nos remerciements, le *Traité de Chimie* fut traduit en espagnol par Juan Manuel Munarriz, capitaine d'artillerie et publié en 2 volumes à Madrid, en 1798 à l'Imprimerie Royale.

La traduction italienne, due à Vincent Dandalo, parut à Venise en 1791.

La traduction hollandaise qui parut à Utrecht eut 4 éditions (1789-1792-1795 et 1801) elle est de N. C. de Frémery et van Werkloven.

Il n'est pas fait mention d'une traduction allemande qui parut cependant à Berlin, chez F. Nicolai en 1792, sous le titre dénaturé mais bien caractéristique : *System der antiphlogistischen Chemie* par F. Hermbstädt (1) avec figures *imitées* de l'ouvrage de Lavoisier. Elle eut une seconde édition en 1803.

Beaucoup de savants de la rive droite du Rhin restaient encore fidèles à la théorie du phlogistique émise par le chimiste allemand Stahl, ce qui ne peut excuser le manque d'équité de Liebig (2) qui cite Black, Cavendish et Priestley comme les créateurs de la chimie à l'exception de Lavoisier.

Dans son ouvrage si documenté, Grimaux ne signale pas une édition américaine publiée à Philadelphie en 1799, dont M. Graham Lusk, professeur de physiologie à la Faculté de Médecine de l'Université Cornell, New-York, possède un exemplaire. Comme la quatrième édition anglaise, c'est un volume in-8° de 592 pages.

(1) Bibliothèque Nationale, R. 41104 — R. 41105.

(2) J. Liebig, *Chemische Briefe*. — *Heidelberg* 1844. Bibliothèque Nationale, R. 41967.

Voici la photographie de la première page.

ELEMENTS

OF

CHEMISTRY,

IN A

NEW SYSTEMATIC ORDER,

CONTAINING ALL THE

MODERN DISCOVERIES.

ILLUSTRATED WITH THIRTEEN COPPERPLATES.

BY Mr LAVOISIER,

Member of the Academies and Societies of Paris, London, Orleans, Bologna, Basil, Philadelphia, Haerlem, Manchester, &c. &c.

TRANSLATED FROM THE FRENCH,
BY ROBERT KERR, F. R. & A. SS. EDIN.
Member of the Royal College of Surgeons, and of the Royal Physical Society of Edinburgh.

FOURTH EDITION,

WITH
NOTES, TABLES, AND CONSIDERABLE ADDITIONS.

Philadelphia:
PRINTED FOR MATHEW CAREY,
DECEM. 12, M.DCC.XCIX.

L'influence de ce *Traité de Chimie* sur la marche de la science a été considérable.

Ce qui caractérise cet ouvrage c'est la clarté d'exposition,

l'enchaînement des faits expérimentaux qui permettent de passer du connu à l'inconnu. Les caractères et les propriétés des corps sont établis au moyen d'*expériences* décrites avec soin et qu'il est facile de reproduire : c'est d'abord la *préparation* de l'expérience, puis l'*effet*, la marche, enfin la *réflexion*, c'est-à-dire la conclusion.

Ce mode d'exposition se retrouve encore dans certains manuels américains de chimie, par exemple dans la *Complete Chemistry* pour Écoles Supérieures et Académies par Elroy M. Avery, éditée en 1880 (Sheldon and C° New-York) : les propriétés des corps sont établies au moyen de 316 « Experiments » décrites minutieusement.

On peut dire qu'à l'aube de ce XIX° siècle qui fut si fécond en découvertes scientifiques, tous les savants de vieille Europe et du Nouveau Monde connaissaient l'œuvre de Lavoisier et avaient adopté sa doctrine. Seuls, les allemands luttaient encore pour maintenir le Stahlianisme.

Enfin l'illustre Joseph Priestley, se souvenant qu'il était citoyen français exprimait de nobles sentiments envers sa Patrie d'adoption, mais demeurait l'inébranlable défenseur du « phlogiston » dans son exil sur les bords du Susquehanna, Pensylvanie, Etats-Unis.

N° 74. — Sur le chlorure de brome ; sa combinaison avec l'éthylène, par MM. Marcel DELÉPINE et Lucien VILLE.

(11.6.1920).

On sait par un travail de Maxwel Simpson (1) qui fut repris et amélioré par James (2), que l'on peut obtenir le chlorobromure d'éthylène $CH^2Cl.CH^2Br$, en combinant l'éthylène au chlorure de brome préparé d'une façon spéciale.

Nous avons eu l'occasion de répéter les expériences de James. Voici comment on peut opérer : On refroidit bien à 0°, 200 gr. de brome placés sous 600 cc. d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide chlorhydrique dans un flacon de Woulf ; on fait arriver du chlore au fond du mélange toujours maintenu dans la glace, jusqu'à disparition des deux couches ; on lui substitue ensuite l'éthylène ; celui-ci se dissout intégralement en se résolvant en une huile qui se sépare peu à peu, et il y a finalement

(1) Maxwell Simpson. *Proceed. of the Royal Society*, 1878, t. 27, p. 118.
(2) J. W. James. *Journ. of chem. Soc.*, 1883, t. 43, p. 37.

décoloration complète. On peut, après la fusion de la glace résultant de la chaleur dégagée par la combinaison de l'éthylène, se contenter d'eau courante pour refroidir.

Dans ces conditions, le chlorobromure brut recueilli passe en majeure partie de 104 à 107° après plusieurs tours de fractionnement; sur 100 gr. passant de 100 à 110°, on a eu, par exemple, 67 gr. passant à 105-106°, de densité 1.755 à 20°, plus 10 gr. de 104 à 105° ($d = 1.73$) et 12 gr. de 106 à 107° ($d = 1.77$).

Il a été vérifié que toutes ces portions fournissaient sans difficulté du chlorosulfocyanate d'éthylène $ClCH^2.CH^2SCN$ par réaction avec le sulfocyanate de potassium ou d'ammonium comme l'a indiqué James. Entre autres, 100 gr. de produit passé à 105-106°, réagissant pendant 8 heures au bain-marie sur 66 gr. de sulfocyanate en 250 cc. d'alcool à 95°, ont fourni après expulsion de l'alcool, précipitation du résidu par l'eau, extraction au tétrachlorure de carbone et distillation dans le vide, 55 gr. de chlorosulfocyanate et $11^{gr},50$ de disulfocyanate d'éthylène. Le chlorosulfocyanate passe vers 106° sous 25 mm. et a une densité de 1,298 à 15°. James n'en obtenait que 40 gr. dans ses meilleures expériences (1) avec un chlorobromure bouillant à 106-108°.

Le sel alcalin qui se sépare dans la réaction est presque uniquement formé de bromure de potassium (94,2 0/0 de BrK, pour 5,4 de ClK), ce qui prouve que le chlore du chlorobromure est à peine touché. Il y a donc, sans conteste, formation de chlorobromure d'après la réaction :

$$CH^2=CH^2 + ClBr = CH^2Cl.CH^2Br$$

Il est intéressant d'insister sur ce résultat en ce sens que les recherches de Maxwell Simpson et de James ont été exécutées à l'époque où l'on croyait encore au chlorure de brome. Or, depuis, toutes les notions acquises sur ce corps n'ont pu en démontrer l'existence.

Dans un mémoire publié en détail aux *Annales de Chimie et de Physique*, M. Lebeau (2) est arrivé, en se basant sur les propriétés physiques du système « chlore + brome », à cette conclusion qu'il ne se forme à aucun moment de composé défini et que le chlorure de brome décrit par Balard et par Bornemann n'est, en réalité, qu'une solution de chlore dans le brome. En particulier, la courbe

(1) J. W. James. *Journ. of ch. Soc.*, 1885, t. 47, p. 365.
(2) P. Lebeau. *Ann. Chim. Phys.*, 1906, (8), t. 9, p. 475.

de fusion ne présente aucun maximum. Le mémoire de M. Lebeau contient un historique complet auquel je renvoie.

Peu de temps après, M. Barta J. Karsten (1) a exprimé l'opinion que toute preuve de l'existence d'une combinaison de chlore et de brome, liquide ou gazeux, fait défaut, tandis qu'à l'état solide, on a une série continue de cristaux mixtes. M. Karsten s'est également appuyé sur les propriétés physiques du système. En particulier, le mélange liquide qui aurait la composition ClBr se formerait à — 3°,3 ; la composition à 0° sous 760 mm. serait de 47 atomes de Cl pour 53 de Br, ce qui est précisément la composition $ClBr^{1.13}$ trouvée à cette même température par M. Lebeau.

En présence de ces résultats, on ne s'étonnera plus de l'opinion d'Abel (2) exprimée dans le traité de chimie minérale d'Abegg et d'Auerbach, que le chlorure de brome est à rayer du nombre des combinaisons chimiques. Il n'en est que plus curieux que l'on puisse se servir d'un corps dont l'existence est niée par la physico-chimie, tout aussi bien que du chlore ou du brome. Toutefois, comme les conditions spéciales de préparation du chlorure de brome indiquées plus haut pourraient être particulièrement favorables à la réaction cherchée, nous avons entrepris quelques autres expériences sans eau, ni acide.

L'éthylène sec dirigé dans le chlorure de brome sec, fait à 0°, contenant donc un excès de brome, s'y est absorbé intégralement. Le produit distillé n'a rien donné avant 105° ; de 105 à 110°, on obtient un produit de densité 1.786 et de 110 à 120° un tiers du poids du précédent comme liquide de densité 1.831 (vers 15°).

Etant donné que les constantes des trois corps possibles, chlorure, bromure et chlorobromure d'éthylène sont les suivantes :

	Ébullition.	Densité (18°).
$ClCH^2.CH^2Cl$	83°5	1,255
$ClCH^2.CH^2Br$	105-106°	1,755
$BrCH^2.CH^2Br$	129°	2,174

on voit qu'il ne s'est pas fait de chlorure d'éthylène, mais une certaine proportion de bromure, en plus du chlorobromure, en raison de la préexistence d'une certaine quantité de brome dans le chlorure de brome initial préparé à 0°.

Dans l'expérience précédente, au bout de quelque temps, le système équivaut à une solution de chlorure de brome dans le

(1) Barta J. Karsten. *Zeitschr. f. anorg. Ch.*, 1907, t. 53, p. 365.
(2) Abegg et Auerbach. *Handbuch der anorg. Chemie*, t. 4 (II), p. 296.

chlorobromure ; il a semblé plus simple pour préparer de grandes quantités de chlorobromure, de partir d'une solution faite avec le chlorobromure préalablement obtenu. Il a été, en effet, constaté que l'on pouvait aisément préparer à 0° un mélange contenant : chlorobromure, 100 gr. ; brome, 69gr,3 ; chlore, 30gr,7 c'est-à-dire moitié de chlorure de brome. Si on fait ensuite passer l'éthylène dans ce mélange et si on refroidit dans la glace, il ne s'échappe pas une bulle de gaz ; l'absorption va jusqu'a décoloration parfaite. A ce moment, on peut prendre tout ou partie du chlorobromure brut pour une nouvelle charge et ainsi de suite.

Si on va un peu trop vite, ou s'il y a de l'air ou de l'hydrogène non absorbable, il y a plus de chlore entraîné que de brome, conformément aux propriétés trouvées pour le système « chlore + brome » ; il est aisé de le démontrer en dirigeant les vapeurs dans un flacon rempli d'éthylène. La densité de l'huile formée dans ce flacon a été trouvée seulement de 1,46 à 1,58, alors que les produits obtenus dans le flacon principal ont présenté, dans sept expériences successives, les densités à 18° de :

1,817 1,802 1,792 1,806 1,786 1,808 1,800

Il en résulte que le produit direct de la réaction est principalement formé de chlorobromure d'éthylène, ce que le fractionnement a démontré.

Le produit brut fournit un centième au plus au-dessous de 100°, 97 centièmes entre 100 et 120°, le reste au-dessus de 120°, dans un premier fractionnement. La portion de cœur, 100-120°, soumise à des fractionnements très poussés, méthodiques, a donné les résultats suivants :

Ébullition.	Proportion 0/0.	Densité (18°).	Ébullition.	Proportion 0/0.	Densité (18°).
< 100°	1.0	»	109-110°	3.4	1,801
100-104	2.9	1,671	110-111	1.6	2,815
104-105	3.8	1,718	111-115	2.4	1,840
105-106 *a*	53.5	1,753	115-120	2.8	1,921
105-106 *b*		1,756	120-128	2.2	2,012
106-107	11.2	1,766	128-133	4.4	2,083
107-108	3.5	1,778	> 133	2.8	2,121
108-109	3.4	1,798			

On voit qu'il se fait proportionnellement plus de produits supérieurs que de produits inférieurs ; cela s'explique par ce fait qu'une partie de l'éthylène se combine au chlore et au brome (provenant de la dissociation du chlorure de brome), mais plus

vite au brome qu'au chlore et qu'une partie de celui-ci agit comme agent de substitution. En fait, on peut retirer des liquides passant au delà de 120° lors du premier fractionnement et de ceux bouillant au delà de 133° dans les fractionnements ultérieurs, de petites quantités de produits bouillant encore plus haut (par exemple, des produits passant à 60-70° sous 28 mm. de densité 2,22 à 0°).

Les portions 105-106° *a* et *b* ont donné les analyses suivantes :

	a ($d = 1,753$).	*b* ($d = 1,756$).	Calculé.
Br 0/0.....	54.89	56.12	55.75
Cl 0/0.....	24.85	24.25	24.73

Ces portions cristallisent aisément dans le chlorure de méthyle et, comme l'a indiqué von Schneider, se solidifient vers — 16°,5. Le solide séparé fond presque à la même température, de sorte que l'on peut dire que le chlorobromure d'éthylène bout bien vers 106° ; la densité du liquide rectifié à partir des parties solides, a été trouvée de 1.77 à 0°. Ces chiffres se rapprochent plus de ceux de Lescœur, ($d_0 = 1,79$ à 0° ; éb. = 106°) que de ceux de Henry (éb. = 107-108°) et de Lössner ($d_{19} = 1,69$) indiqués dans les ouvrages.

Les résultats précédents démontrent que le chlorure de brome, inexistant pour les physico-chimistes, entre en réaction avec l'éthylène. Il y a même plus ; si l'on fait l'hypothèse que c'est un corps en dissociation si avancée qu'elle échappe aux investigations physiques, il faut admettre que la petite fraction qui en subsiste se combine bien plus rapidement à l'éthylène que les composants, chlore et brome, puisque ceux-ci supposés prédominants, ne se combinent cependant qu'en proportions assez minimes.

La supposition que l'éthylène se combinerait d'abord au brome et que le chlore chasserait partiellement le brome du bromure d'éthylène formé, selon la réaction :

$$2CH^2Br.CH^2Br + Cl^2 = 2CH^2Cl.CH^2Br + Br^2$$

ne saurait être envisagée. Cette réaction n'a pas lieu, comme on le sait, et comme nous l'avons vérifié de nouveau ; elle conduit seulement, et lentement, à des produits de substitution comparables à ceux que l'on trouve dans les réactions indiquées plus haut. Si, maintenant, dans une solution à 10 0/0 de chlore dans le bromure d'éthylène, on fait passer de l'éthylène, on récolte bien du chlorure d'éthylène facile à séparer du bromure. Le fait que le chlorure de brome donne le chlorobromure prédominant, ne saurait

donc être attribuée à une inertie spéciale du chlore en solution organique,

En résumé, l'existence du chlorure de brome se manifeste par son action chimique sur l'éthylène, avec formation de chlorobromure. Pour préparer ce dernier, il est commode de se servir d'une solution de chlorure de brome dans son poids de chlorobromure brut et d'y faire passer l'éthylène; le chlorobromure se sépare par distillation fractionnée minutieuse; on le recherche dans les portions passant à 106°.

Cette étude conduit donc à la conclusion qu'il est des cas très rares, certes, mais possibles, dans lesquels les données physico-chimiques ne suffisent pas pour décréter l'inexistence d'une combinaison.

Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 75. — Action des chloro-iodo-, bromo-iodo- et di-iodo-éthanes-1.2, sur les sulfures de sodium; par MM. Marcel DELÉPINE et Lucien VILLE.

(11.6.1920)

Nous avions préparé le chlorobromure d'éthylène pour le faire réagir sur le sulfure de sodium neutre dans l'intention de préparer le sulfure d'éthyle ββ-dichloré symétrique $(Cl.CH^2CH^2)^2S$, espérant que la facilité relative avec laquelle ce chlorobromure réagit sur les sulfocyanates par son atome de brome seulement se retrouverait vis-à-vis du sulfure de sodium. En réalité, cette réaction ne conduit qu'à la formation de produits de condensation du sulfure d'éthylène, tout comme le bromure ou le chlorure.

Nous avons alors pensé que la dissymétrie de la molécule était insuffisante pour graduer les affinités et que le chloroiodure d'éthylène ou chloro-iodoéthane-1.2, $ClCH^2.CH^2I$, se prêterait mieux à la réaction. On aurait eu :

$$2ClCH^2.CH^2I + SNa^2 = 2INa + (ClCH^2.CH^2)^2S$$

Or, si l'on effectue la réaction, soit en milieu aqueux avec agitation, soit en solution suffisamment alcoolique pour que le milieu devienne homogène, on constate que la moitié seulement du chloroiodure est utilisée et qu'il se produit un dégagement assez rapide d'éthylène pur, comme nous nous en sommes assurés en faisant absorber le gaz par le brome et en prenant densité et point

d'ébullition du bromure obtenu. Si on suit les phases successives de la réaction, on voit dès le début le sulfure de sodium jaunir par suite de la formation d'un polysulfure, puis il se trouble et dépose du soufre libre. La réaction est la suivante :

$$ClCH^2.CH^2I + SNa^2 = ClNa + INa + S + CH^2=CH^2$$

Les proportions de sulfure disparu, d'éthylène dégagé, de chlorure et d'iodure alcalins formés se trouvent en proportions très voisines de la théorie. Les halogènes du chloroiodure agissent donc sur le sulfure neutre comme s'ils étaient libres.

On pouvait se demander si cette destruction du composé éthylénique n'était pas due à l'alcalinité de la solution de sulfure de sodium. Pour nous en rendre compte, nous avons fait une autre expérience avec le sulfhydrate de sodium ; la réaction s'est produite comme si l'on avait eu un mélange de sulfure neutre et d'acide sulfhydrique, c'est-à-dire que le gaz éthylène était mêlé de gaz sulfhydrique, comme le veut l'équation :

$$ClCH^2.CH^2I + 2SHNa = ClNa + INa + SH^2 + S + CH^2=CH^2$$

Nous avons constaté que le bromo-iodure $BrCH^2.CH^2I$ et le diodure $ICH^2.CH^2I$ donnaient des réactions en tous points identiques.

Il nous a paru intéressant de signaler ces réactions ; elles viennent s'ajouter à d'autres déjà connues, concernant l'instabilité des dérivés iodés. Nous rappellerons, par exemple, que dès 1855, Berthelot et de Luca, avaient signalé que l'iodure de propylène, chauffé avec de la potasse et de l'alcool reproduisaient le propylène en abondance et que la même réaction s'observait avec l'éthylène (1) ; en 1899, Michael obtint aussi du propylène avec la soude alcoolique à 10 0/0 sur le chloro-iodure de propylène et fit observer qu'il était curieux de voir l'iode communiquer son instabilité au chlore qui devrait cependant être plus solidement lié (2).

L'instabilité des composés iodés est un phénomène fréquent (3), dont nos expériences fournissent un exemple de plus.

Faculté de Pharmacie de Paris.

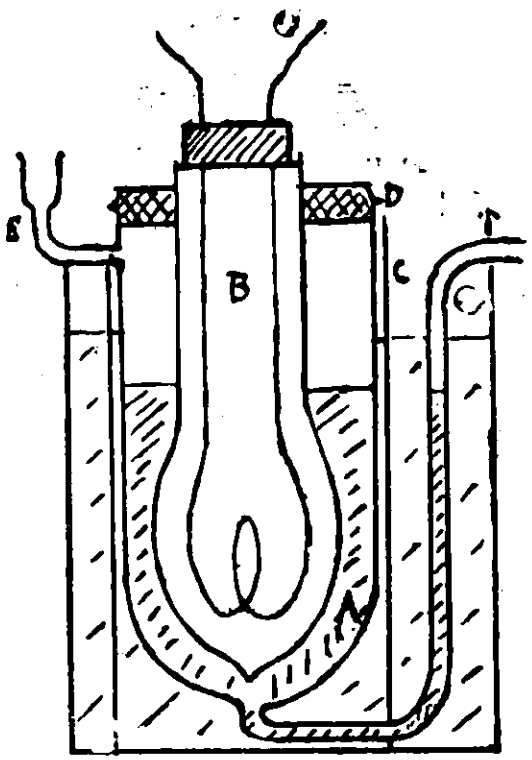
(1) MM. Berthelot et de Luca, *Ann. Chim. Phys.* 1855, (3), t. 43, p. 257.
(2) A. Michael, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1899, (2), t. 60, p. 451.
(3) Voir, par exemple : H. Finkelstein, *D. ch, G.*, 1910, t. 43, p, 1528; E. Bilmann, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1916, t. 36, p. 313 ; 1917, t. 37, p. 245.

N° 76. — Sur un appareil permettant d'utiliser, en vue de réactions photochimiques, l'énergie lumineuse émise par une lampe à incandescence ; par MM. VOLMAR et DUFRAISSE.

(21.6.1920)

Ayant eu à effectuer diverses chlorurations en présence de radiations ultraviolettes de longueur d'onde relativement élevée (ultraviolet initial) nous avons utilisé, comme sources lumineuses, des lampes à incandescence, à filament métallique, de 25, 50, 100 bougies. Il a été indispensable de placer la lampe au milieu des liquides réagissants, et, dans ce but, nous avons construit un appareil spécial permettant une utilisation aussi parfaite que possible de l'énergie lumineuse.

A est un tube de verre de 8-10 cm. de diamètre et 25 cm. de longueur, terminé inférieurement par un tube adducteur de faible



calibre T, et muni à sa partie supérieure d'un tube à dégagement E. Le tube A est argenté extérieurement ou recouvert d'un cylindre métallique poli C, afin que les rayons lumineux, émis par la lampe B, soient réfléchis vers le centre.

B est une lampe à incandescence, de forme cylindrique et allongée, à filament rassemblé à sa partie inférieure : on peut l'assujettir dans le tube A au moyen du bouchon D, laissant hors

de l'appareil la douille et les connections métalliques et rendu inattaquable au chlore au moyen d'un enduit de silicate de sodium et de poudre d'amiante. La partie inférieure de la lampe est immergée dans le liquide à chlorer, dont le niveau s'élève au-dessus du filament lumineux.

Quand on ne possède pas d'ampoule électrique ayant la forme décrite précédemment, on peut utiliser une ampoule ordinaire sphérique que l'on adapte, au moyen d'un mélange de silicate de sodium et de poudre d'amiante, à l'extrémité d'un tube de verre de 3-5 cm. de diamètre, destiné à protéger la douille et les fils.

Cet appareil, peu fragile et d'un emploi commode, présente les avantages suivants :

1° La disposition du tube adducteur de chlore assure la répartition uniforme du gaz dans toute la masse liquide, ce qui réalise les meilleures conditions de contact;

2° L'immersion de la lampe réduit au minimum l'absorption inutile d'une partie des radiations actives par les milieux interposés entre les substances réagissantes et la source lumineuse;

3° La substance, répartie uniformément, sous une faible épaisseur, entre la source de lumière et le cylindre métallique qui forme miroir, se trouve soumise en tous points à une irradiation efficace particulièrement intense;

4° La forme de l'appareil permet do le plonger dans un bain liquide, et par suite d'opérer à une température déterminée, que l'on peut faire varier à son gré.

Le tube à dégagement E peut, au besoin, être relié à réfrigérant à reflux.

Cet appareil peut être avantageusement utilisé pour toute réaction nécessitant l'intervention d'un gaz, en présence de l'énergie lumineuse.

(Travail effectué, en 1917, au Laboratoire d'Études Chimiques de guerre de M. le Professeur Moureu).

N° 77. — Chloruration photochimique du sulfate de méthyle : Préparation du sulfate de méthyle monochloré; par M. VOLMAR.

(21.6.1920.)

Houben et Arnold (*D. ch. G.*, t. **40**, p. 4308) n'ont pu réaliser la chloruration directe du sulfate de méthyle, même en opérant à la température d'ébullition, ou en présence de catalyseurs, comme l'iode ou le chlorure ferrique.

Nous avons pensé que l'intervention de l'énergie lumineuse nous permettrait d'effectuer cette chloruration, et nous avons employé, dans ce but, diverses sources lumineuses capables d'émettre, en quantité suffisante, des radiations photochimiques.

A. *Chloruration du sulfate de méthyle en présence de la lumière ultraviolette.*

20 gr. de sulfate de méthyle ont été soumis à l'action d'un courant lent de chlore sec, dans un ballon en quartz, largement irradié par la nappe lumineuse, émise par une lampe Westinghouse, type Silica 110 volts, fonctionnant sur le courant continu et sous un régime très peu poussé (2,5 à 3,5 ampères).

Le chlore a été entièrement absorbé et il s'est dégagé uniquement du gaz chlorhydrique. Au bout de 1 h. 45 m. l'augmentation de poids du sulfate de méthyle a été de 6 gr., ce qui, pour 20 gr. (poids initial), correspondait à la formation du sulfate monochloré $SO^4 < \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^3 \end{matrix}$.

Le produit de la réaction, liquide limpide et incolore, a été distillé sous pression réduite, et nous avons recueilli, entre 130-135° sous 35 mm., 22 gr. d'une substance qui, rectifiée de nouveau, a passé presque entièrement entre 95-98° sous 20 mm.

Un dosage de chlore et de soufre, effectué en traitant un échantillon du produit par de la potasse fondue, et titrant dans la masse refroidie les chlorures et les sulfates formés, nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $SO^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2Cl \end{matrix}$.
Cl 0/0	22.4	22.1
SO^3 0/0	48.9	49.7

Le rendement en sulfate de méthyle monochloré a donc été presque quantitatif.

B. *Chloruration du sulfate de méthyle en présence de la lumière émise par l'arc électrique, ou une lampe à incandescence à filament métallique.*

Nous avons cherché à réaliser cette chloruration dans des appareils en verre, et en présence d'une source lumineuse d'un emploi plus commode que la lampe Westinghouse, en silice. Nous avons essayé successivement les sources suivantes qui, toutes les deux,

nous ont permis d'obtenir le sulfate de méthyle monochloré avec un rendement presque quantitatif.

1° *un arc électrique* de $0^{cm},4$, jaillissant entre des charbons de 1 cm. de diamètre, et consommant 9 ampères, sous 110 volts alternatifs.

2° *une lampe à incandescence*, à filament métallique, de 25 bougies, fonctionnant sur un courant alternatif de 110 volts. Il a été indispensable de placer la lampe au milieu du sulfate de méthyle, et, dans ce but, nous avons employé un appareil spécial, que nous avons construit et mis au point avec M. Dufraisse (*Bull. Soc. Ch.* (4), t. **27**, p. 680).

L'absorption du chlore a été beaucoup plus lente qu'en présence de la lumière ultraviolette.

Nous avons réuni dans le tableau suivant, les temps nécessaires pour fixer :

6 gr. de chlore : Chloruration de 20 gr. de sulfate de méthyle,
30 gr. de chlore : Chloruration de 100 gr. de sulfate de méthyle,

en présence des différentes sources lumineuses essayées.

Source lumineuse employée.	Temps nécessaire pour chlorer.	
	20 gr. $SO^2(CH^3)^2$.	100 gr. $SO^2(CH^3)^2$.
	h. m.	h. m.
Lampe Westinghouse en quartz (type Silica, 110 v.)	1 45	
Arc ($0^{cm},4$)	2 30	5 30
Lampe à incandescence 25 bougies ($t = 50°$)	3 15	8 »

C. *Essai d'obtention du sulfate de méthyle dichloré.*

10 gr. de sulfate de méthyle monochloré ont été soumis à l'action d'un courant de chlore sec, dans un ballon en quartz, irradié par la nappe lumineuse, émise par une lampe Westinghouse, type Silica 110 volts; le chlore a continué à se fixer, mais le sulfate de méthyle dichloré s'est décomposé au fur et à mesure de sa formation, et il n'a pas été possible de l'isoler.

En présence de la lumière émise par l'arc électrique ou une lampe à incandescence, et dans des appareils en verre, ne se

laissant traverser que par l'ultraviolet initial, la chloruration du sulfate de méthyle monochloré ne s'est pas produite.

En résumé, l'intervention de l'énergie lumineuse nous a permis de fixer un atome de chlore sur la molécule de sulfate de méthyle, et, même en présence de sources n'émettant que ce que M. D. Berthelot appelle « le premier octave de radiations ultraviolettes », nous avons obtenu le sulfate de méthyle monochloré avec un rendement presque quantitatif.

La fixation d'un deuxième atome de chlore n'a pas été possible, car elle exige l'intervention de radiations de longueur d'onde beaucoup plus courte, qui décomposent le sulfate de méthyle dichloré, au fur et à mesure de sa formation.

(Travail effectué en 1917 au Laboratoire d'Études Chimiques de guerre de M. le Professeur Moureu).

N° 78. — Action de l'acide cyanhydrique sur le glucose. Réaction de Kiliani, par MM. J. BOUGAULT et J. PERRIER.

(25.6.1920)

D'après E. Fischer (1), le procédé de synthèse des oxyacides par action de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes est dû à Winkler (vers 1830). Cette réaction a été appliquée aux sucres (glucose, etc.), par Kiliani (2), et a reçu le nom de ce chimiste.

Mais en réalité, c'est un savant français, Schützenberger (3), qui le premier a montré, en partant du sucre interverti, que sous l'action de l'acide cyanhydrique et de l'eau, les glucoses peuvent donner naissance à des acides en C^7 suivant l'équation :

$$C^6H^{12}O^6 + HCN + 2H^2O = C^6H^{13}O^6.CO^2NH^4 \quad (1)$$

Depuis, cette réaction a été utilisée fréquemment, notamment par Em. Fischer dans ses recherches sur la synthèse des sucres; elle constitue en effet le premier stade des transformations qui conduisent d'un sucre réducteur au sucre supérieur.

Nous avons étudié les conditions expérimentales de la réaction de Kiliani et nous avons reconnu que l'alcalinité ou l'acidité y jouait un rôle capital.

En liqueur acide, même très légèrement, à un taux n'atteignant

(1) *Lieb. Ann.*, t. 270, p. 64, 1892.
(2) *Ber. D. ch. G.*, t. 18, p. 3068, 1885.
(3) *Bull. Soc. Chim.* [2], t. 36, p. 144, 1881.

pas le centième de la normalité en acide chlorhydrique, la combinaison du glucose avec l'acide cyanhydrique n'a pas lieu. En liqueur neutre la réaction parait également nulle.

Toutefois, l'affirmation est ici impossible à cause de la difficulté d'arriver avec certitude à la condition de neutralité imposée. Nous avons en effet observé que l'alcalinité du verre suffisait à déclancher la réaction qui se continue ensuite comme si l'alcali agissait comme catalyseur.

Cette intervention manifeste de l'alcali conduit à penser que c'est le cyanure et non l'acide cyanhydrique qui joue le rôle actif dans la réaction.

En écrivant l'équation :

$$\text{(II)} \qquad C^6H^{12}O^6 + CNK + 2H^2O = C^6H^{13}O^6.CO^2K + NH^3$$

qui exprime les faits constatés, on voit que la quantité d'alcali mise en jeu à l'état de cyanure, dans le premier terme, réapparaît en quantité équivalente sous forme d'ammoniaque dans le second. Cette ammoniaque donne naissance à une nouvelle quantité de cyanure qui se combine, suivant le même processus, à une nouvelle quantité de glucose et ainsi de suite.

On s'explique ainsi le rôle de la petite quantité d'ammoniaque (quelques gouttes pour 50 gr. de glucose) introduite par la plupart des auteurs (Kiliani, Em. Fischer, etc.) dans la préparation de l'acide glucoheptonique. On comprend également la pratique d'autres chimistes qui chauffent une petite portion du mélange (acide cyanhydrique et glucose), puis l'ajoutent au reste de la masse, provoquant par ce chauffage la dissolution d'une plus forte quantité d'alcali (enlevé au verre, ou ammoniaque provenant de l'altération de l'acide cyanhydrique) qui accélère la réaction.

Il est probable d'ailleurs que la réaction intégrale doit se faire en deux temps, peut être même en trois : les termes intermédiaires entre le glucose et le glucoheptonate étant le nitrile, puis l'amide; car avec certains sucres, on a obtenu des composés de ces séries ; avec le lévulose, le nitrile de l'acide lévulose - carbonique $CH^2OH.(CHOH)^3.\underset{\underset{CN}{|}}{C}OH.CH^2OH$ et avec le galactose, l'amide de l'acide galactose-carbonique $CH^2OH.(CHOH)^5.CO.NH^2$.

Mais dans la plupart des cas, les termes intermédiaires, nitriles et amides, échappent à l'observation.

Comme le rôle actif, ainsi que nous venons de le dire, appartient au cyanure, on peut interpréter le premier stade de la réaction en

supposant une addition pure et simple du cyanure au glucose suivant :

$$CH^2OH.(CHOH)^4.CH\begin{cases}OK\\CN\end{cases}$$

composé instable qui s'hydrolyserait très rapidement en donnant l'acide alcool correspondant.

I. Quoi qu'il en soit, ces observations préliminaires nous ont amenés à faire une étude systématique de l'action des cyanures alcalins sur le glucose.

Nous avons très vite reconnu que la réaction paraissait se faire régulièrement entre une molécule de cyanure et une molécule de glucose.

Il nous a paru alors intéressant d'en faire l'étude cinétique et de vérifier si nous nous trouvions en présence d'une réaction intégralement bimoléculaire.

Nous avons donc fait réagir le glucose et le cyanure de potassium en proportions équimoléculaires et à température constante, c'est-à-dire dans les conditions qui nous permettaient d'appliquer l'équation :

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{x}{\alpha(\alpha - x)}$$

qui, d'après Guldberg et Waage, régit les réactions de cette espèce. (Nous rappelons que k est la constante de vitesse, α la quantité de chaque substance mise en jeu et x la quantité de chacune d'elles combinée au bout du temps t).

La température choisie a été celle de la glace fondante, la plus facile à réaliser pour des expériences de longue durée. Le dosage du cyanure non combiné a été effectué par la méthode de Denigès, à l'azotate d'argent en milieu ammoniacal.

Dans une expérience nous avons employé 2gr,455 de glucose et la quantité équimoléculaire de cyanure de potassium dissous dans l'eau sous un volume total de 200 cc. En calculant k d'après les chiffres trouvés, voici ce que nous avons obtenu :

Durée de l'expérience.	Valeur de k.
48 heures	412
72 —	400
96 —	395
120 —	395
144 —	394
192 —	401
216 —	409
240 —	417

Comme on le voit, la constance du facteur de vitesse s'est maintenue parfaite pendant les 10 jours qu'a duré l'expérience. La réaction du cyanure alcalin sur le glucose s'affirme donc comme une réaction nettement bimoléculaire.

Dans les conditions de l'expérience ci-dessus, la réaction est fort lente; après 10 jours il restait encore 0gr,1566 de glucose non combiné. Mais il est facile de prévoir, d'après la loi d'action de masse, les conditions qui nous permettront de combiner intégralement une quantité donnée soit de glucose, soit de cyanure. Il suffira d'employer un excès suffisant de l'un des facteurs pour arriver à la combinaison totale de l'autre dans un temps relativement court. Nous avons ainsi deux cas à examiner suivant que le composé en exoès est le glucose ou le cyanure.

II. *Excès de cyanure; combinaison intégrale et dosage du glucose.*

A. — Etant données la facilité et la précision avec lesquelles on peut titrer les solutions de cyanures alcalins, on peut envisager la possibilité de doser le glucose (et les autres sucres réducteurs agissant de même), en ajoutant un excès de cyanure à la solution de glucose à titrer, et après achèvement de la réaction titrant le cyanure non combiné.

Les essais que nous avons fait dans cette direction nous ont montré que ce dosage est pratiquement possible, à condition d'observer les précautions suivantes : 1° Employer au moins 3 molécules de cyanure pour 1 molécule de glucose; 2° n'effectuer le titrage qu'après 2 jours de contact si la température est de 20°, après 3 jours si la température est de 15°. Il n'y a pas d'inconvénient à prolonger de 1 ou 2 jours la durée de contact; on évite ainsi le danger d'un dosage prématuré.

Voici à titre d'exemple quelques résultats obtenus avec le galactose qui se comporte tout à fait comme le glucose.

On a dissous sous un volume total de 100 cc., 0gr,998 de galactose et 0gr,990 de cyanure de potassium. Température moyenne 20°.

Titrage après 2 jours, trouvé 0,999.

Titrage après 5 jours, trouvé 0,999.

Titrage après 12 jours, trouvé 1,011.

Les limites de temps fixées plus haut conviennent pour une teneur moyenne de 1 0/0 en sucre réducteur; quand la concentra-

tion diminue, la vitesse de réaction diminue également, ce qui complique l'application de la méthode.

D'ailleurs nous ne la présentons pas comme supérieure aux procédés connus : (liqueur cupropotassique sous ses diverses formes d'emploi, iode ot carbonate de soude (1). Mais il convient de faire remarquer que tandis que les anciens procédés utilisent tous une une réaction d'oxydation, il est fait appel ici à une réaction moins générale et par suite plus spécifique.

B. — L'application au dosage du glucose de la réaction que nous étudions peut revêtir une autre forme : elle peut faire intervenir la variation du pouvoir rotatoire qui résulte de la transformation du glucose en glucoheptonate.

Les deux glucoheptonates alcalins α et β qui prennent naissance ont un pouvoir rotatoire très faible. Nous ne l'avons pas déterminé pour chacun d'eux, mais seulement celui de leur mélange tel qu'il résulte de la réaction ; nous avons trouvé $\alpha_D = +1°,87$.

Ceci revient à dire que tout se passe comme si le pouvoir rotatoire du glucose tombait sous l'action du cyanure de $+53°$ à $+1°,87$.

Dès lors, on comprend sans qu'il soit nécessaire d'insister le parti qu'on en peut tirer pour le dosage du glucose mélangé à d'autres corps actifs sur la lumière polarisée, mais ne réagissant pas sur le cyanure (saccharose, glucosides, etc.).

La seule précaution à prendre est d'employer un excès de cyanure qui peut être très grand sans inconvénient et de s'assurer par des examens polarimétriques à intervalles convenables, que la réaction a atteint sa limite.

Il est clair que ce résultat est obtenu d'autant plus rapidement que l'excès de cyanure est plus considérable.

Notons ici que lorsque nous disons que le saccharose ne réagit pas avec les cyanures alcalins, nous entendons que son action est négligeable dans les conditions de nos expériences. Mais en réalité, l'action n'est pas nulle. Le saccharose même parfaitement exempt de glucose, fait disparaître une certaine quantité de cyanure qui n'est plus décelable par le nitrate d'argent.

L'ordre de grandeur de cette cause d'erreur est tel qu'il n'a d'influence que lorsqu'il s'agit de doser de faibles quantités de sucres réducteurs en présence de beaucoup de saccharose.

Nous retrouvons là, l'observation déjà faite par l'un de nous à propos du dosage du glucose effectué par le procédé à l'iode et au

(1) J. Bougault. *Journ. Pharm. Ch.* [7], t. 16, p. 97, 1917.

carbonate de sodium (*loc. cit.*) ; et cependant la réaction qui nous occupe ici n'a rien de commun avec l'oxydation produite par l'iode (1).

III. *Excès de glucose. Combinaison intégrale du cyanure.*

Pour donner une idée de la vitesse de combinaison du cyanure en présence d'un excès de glucose, nous rapportons l'expérience suivante :

A six gr. de miel dissous dans 12 cc. d'eau, nous avons ajouté $0^{gr},25$ de cyanure de potassium. Après dix heures à la température moyenne de 20°, le dosage indiquait que tout le cyanure était combiné. (Il importe de noter que le lévulose concourt au même titre que le glucose au résultat cherché.)

Il suit de là que le mélange éminemment toxique au moment de sa préparation (d'après les auteurs $0^{gr},30$ de cyanure de potassium suffisent pour tuer un homme) était devenu complètement inoffensif au bout de dix heures.

Néanmoins il était intéressant de contrôler les conclusions chimiques par un essai physiologique.

Pour le rendre plus frappant, nous avons opéré par comparaison en prenant, d'une part, le miel, comme agent destructeur du cyanure, et, d'autre part, le saccharose, matière sucrée analogue au miel, mais sans action sensible sur le cyanure.

Les deux solutions suivantes ont été préparées :

M	$0^{gr},25$ cyanure de potassium. 6 gr. miel. 6 gr. eau.	S	$0^{gr},25$ cyanure de potassium. $4^{gr},50$ saccharose. $7^{gr},50$ eau.

On les a laissées 14 heures au repos, puis fait ingérer à deux cobayes adultes.

Le cobaye qui a reçu la solution S l'a avalée à contre-cœur ; il en a regurgité une partie. Malgré cela, il était mort avant d'avoir reçu la dose entière.

L'autre cobaye a avalé la solution M sans difficulté ; il n'en a éprouvé aucun malaise, et deux mois après l'expérience il est encore vivant au laboratoire.

Ces expériences comportent des conséquences évidentes au point de vue toxicologique. On devra tenir compte dans la recherche de l'acide cyanhydrique, de la présence de sucres réducteurs

(1) Des détails plus circonstanciés sur ces divers dosages seront donnés dans le travail que prépare l'un de nous, M. J. Perrier, pour l'obtention du diplôme de Docteur en pharmacie.

dans le milieu en expérience. Dans ce cas, un résultat négatif ne prouvera pas que l'acide cyanhydrique n'était pas présent quelques heures ou quelques jours plus tôt. On devra se souvenir alors que, dans la réaction du glucose sur l'acide cyanhydrique il se forme une quantité d'ammoniaque équivalente molécule à molécule à l'acide cyanhydrique disparu. Le dosage de l'ammoniaque pourra donc donner une indication utile.

La neutralisation si nette des effets toxiques de l'acide cyanhydrique par le glucose fait entrevoir la possibilité d'utiliser cette propriété pour combattre les intoxications dues à cet acide.

Des expériences en cours nous renseigneront sur la valeur de l'antidote qui s'impose à notre attention.

N° 79. — L'hydrolyse des polysaccharides (1); par M. E. HILDT.

(28.6.1920)

On sait que l'hydrolyse ou l'« inversion » du sucre n'est pas un phénomène réversible; la vitesse de la réaction, qui est complète, peut aisément se mesurer au moyen du polarimètre et comme elle paraît due à l'action des ions H libres et qu'elle doit par suite être proportionnelle à leur concentration dans la solution, elle devait donner le moyen de mesurer cette concentration, ou autrement dit la dissociation électrolytique des acides, qui est l'une des bases de la théorie des ions.

Wilhelmy et plus tard Fleury (*Ann. Ch. phy.*, 5e, t. 7, p. 386) avaient déjà donné une forme analytique à leurs observations après avoir vérifié par l'expérience que, pour une concentration donnée d'un acide, la vitesse de l'hydrolyse du sucre est à chaque instant proportionnelle à la concentration $a - x$ de ce sucre, a étant la quantité initiale mise et x la quantité transformée au temps t, mesurée au moyen du polarimètre, et ils sont arrivés ainsi à l'expression de la loi des masses dans le cas d'une réaction complète non réversible :

1° $$V = \frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

Le coefficient d'inversion k, ou constante de vitesse, est exprimé par la relation :

$$k = \frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{a}{a - x}$$

(1) *C. R.*, t. 170, 1920, p. 1505.

obtenue en intégrant l'équation (1). Cette valeur peut être exprimée en fonction des rotations : en effet si l'on désigne par α_0 la rotation initiale, par α'_0 la rotation finale et par α la rotation observée au temps t on a la proportion :

$$\frac{x}{a} = \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - \alpha'_0}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{a}{a - x} = \frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{\alpha_0 - \alpha'_0}{\alpha - \alpha'_0} = k$$

Fleury a pu en effet vérifier la constance de k et calculer les valeurs de $\frac{x}{a}$ qui concordaient d'une manière satisfaisante avec les valeurs observées. Il a pu ainsi étudier l'action des divers acides et de leurs sels. Plus tard on a étudié l'action des acides en présence de leurs sels neutres et on a observé que si les acides minéraux étaient activés par leurs sels neutres, les acides organiques se trouvaient au contraire affaiblis. Enfin les acides ont pu être classés par Ostwald d'après leur activité catalytique qui est fonction de leur dissociation électrolytique. C'est ainsi que l'acide benzènesulfonique possède une activité comparable à celle de HCl et environ double de celle de SO^4H^2 pour une même concentration.

Le cas plus complexe que nous allons examiner présente un intérêt pratique pour l'analyse des sucres difficilement hydrolysés par les acides minéraux et dont les produits de dédoublement sont partiellement altérés par l'action prolongée de ces acides et de la chaleur; c'est le cas du lactose que nous avons étudié (*C. R. Ac. Sc.*, t. 167, p. 756) et en particulier des sucres qui renferment du lévulose et qui peuvent se rencontrer dans des mélanges qu'on veut analyser par la méthode des inversions successives.

Le catalyseur que nous avons proposé pour l'inversion du lactose a été obtenu en mélangeant 2 molécules de benzènesulfonate de soude avec une molécule d'acide sulfurique et qui peut donner lieu à l'équilibre suivant :

$$2\,C^6H^5SO^3H + SO^4H^2 \rightleftarrows C^6H^5SO^3H + C^6H^5SO^3Na + SO^4NaH$$

Ce mélange étant utilisé en concentration N/5, on voit que la concentration de l'acide benzènesulfonique n'est plus que de N/10 en présence du bisulfate SO^4NaH; mais d'après les tables d'Ostwald cette concentration N/10 $C^6H^5SO^3H$ équivaut très sensiblement à N/5 SO^4H^2 soit à la concentration de 1 0/0 utilisée par Fleury

(tabl. II, *loc. cit.*) qui lui a donné des résultats notablement différents de ceux que nous avons résumés dans les tableaux suivants sur le saccharose et parallèlement sur le raffinose et l'inuline d'aunée.

Dans ces tableaux, les rotations α_0, α_0' et α sont exprimées en degrés saccharimétriques et pour $l = 5$ dm.; les tableaux ont donné, d'autre part, les trois courbes représentées par le graphique ci-joint (p. 694).

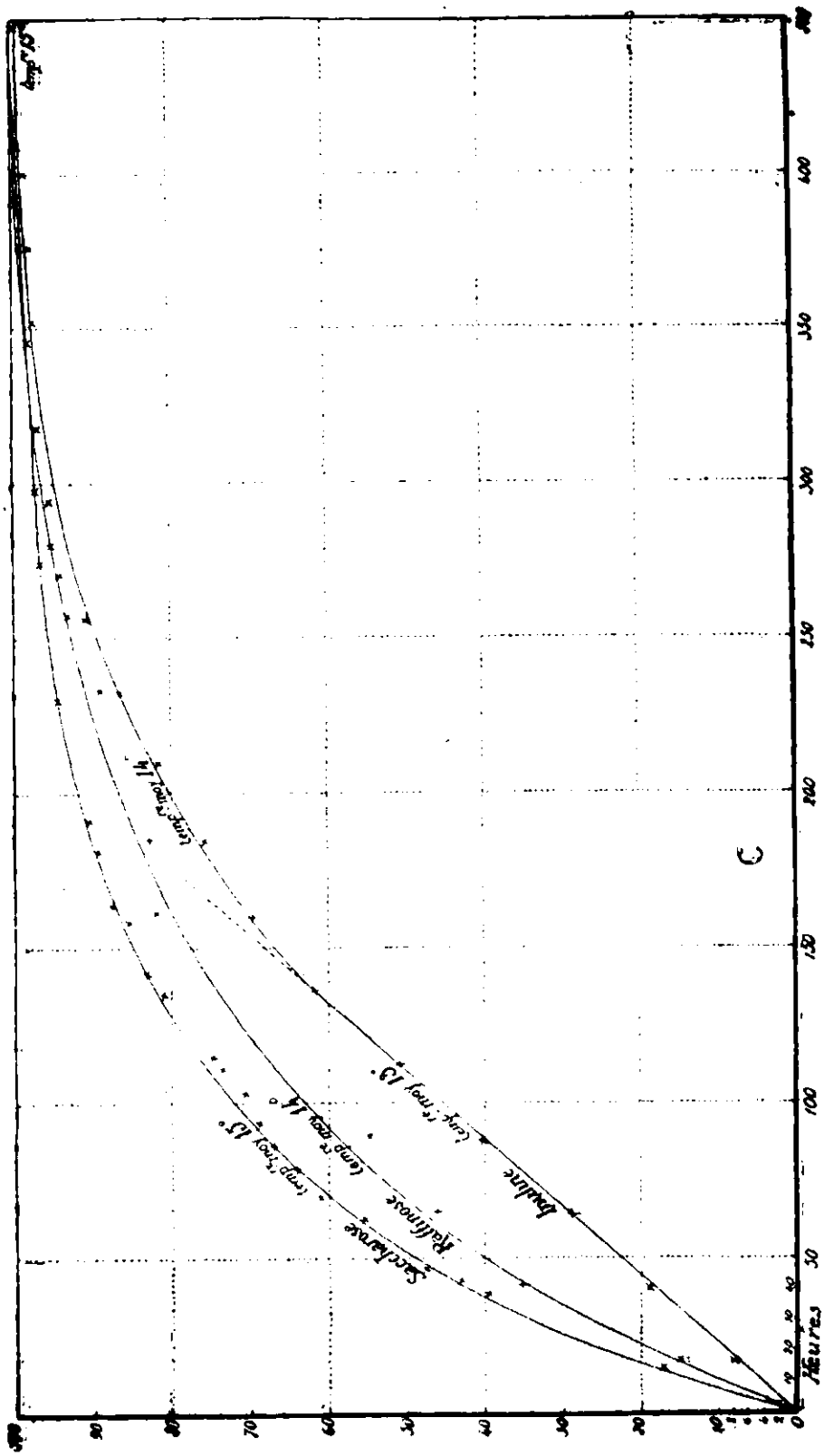
Heures.	Saccharose, T. moy. = 14° a = 0gr,95 0/0.			Raffinose, T. moy. = 13° a = 1 gr. 0/0.			Inuline, T. moy. = 15° a = 1gr,4 0/0.		
n.	α.	$\frac{x}{a}$.	k.	α.	$\frac{x}{a}$.	k'.	α.	$\frac{x}{a}$.	k'.
0	14°85	0,000	—	21°4	0,000	—	—11°6	0,000	—
14,5	11,5	0,170	0,00558	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—13,1	0,080	0,00225
17	—	—	—	22,5	0,150	0,00415	—	—	—
21	9,8	0,258	0,00588	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—15,1	0,188	0,00225
41	—	—	—	20,1	0,352	0,00459	—	—	—
42,5	6,4	0,433	0,00579	—	—	—	—	—	—
62,5	3,9	0,557	0,00565	—	—	—	—	—	—
64	—	—	—	—	—	—	—17,1	0,295	0,00237
65	—	—	—	18,8	0,462	0,00445	—	—	—
70	2,9	0,614	0,00590	—	—	—	—	—	—
86,5	1,9	0,665	0,00555	—	—	—	—	—	—
88	—	—	—	—	—	—	—19,1	0,403	0,00251
110,5	0,5	0,738	0,00528	—	—	—	—	—	—
112	—	—	—	—	—	—	—21,1	0,510	0,00276
113	—	—	—	15,9	0,708	0,00473	—	—	—
115	0,3	0,748	0,00520	—	—	—	—	—	—
134,5	0,9	0,809	0,00534	—	—	—	—	—	—
136	—	—	—	—	—	—	—23,1	0,618	0,00307
137	—	—	—	15,5	0,742	0,00430	—	—	—
158,5	—1,8	0,856	0,00531	—	—	—	—	—	—
160	—	—	—	—	—	—	—24,4	0,688	0,00316
161	—	—	—	14,6	0,819	0,00461	—	—	—
163	—2,2	0,876	0,00538	—	—	—	—	—	—
184	—	—	—	—	—	—	—25,7	0,758	0,00335
185	—	—	—	14,5	0,827	0,00412	—	—	—
191	—2,7	0,902	0,00527	—	—	—	—	—	—
208	—	—	—	—	—	—	—26,8	0,817	0,00351
230	—3,6	0,943	0,00197	—	—	—	—	—	—

Heures.	Saccharose, T. moy. = 14° $a = 0^{gr},95$ 0/0.			Raffinose, T. moy. = 13° $a = 1$ gr. 0/0.			Inuline, T. moy. = 15° $a = 1^{gr},4$ 0/0.		
n.	α.	$\frac{x}{a}$.	k.	α.	$\frac{x}{a}$.	k'.	α.	$\frac{x}{a}$.	k''.
232	—	—	—	—	—	—	—27,7	0,865	0,003
233	—	—	—	13,9	0,888	0,00408	—	—	—
256	—	—	—	—	—	—	—28,5	0,903	0,00405
270	—	—	—	—	—	—	—29,1	0,940	0,00454
274	—3,9	0,964	0,00526	—	—	—	—	—	—
281	—	—	—	13,0	0,955	0,00479	—	—	—
318	—	—	—	—	—	—	—29,6	0,967	0,00469
322	—4,1	0,974	0,00490	—	—	—	—	—	—
346	—4,2	0,979	0,00491	—	—	—	—	—	—
353	—	—	—	12°6	0,989	0,00528	—	—	—
370	—4°3	0,985	0,00493	—	—	—	—	—	—
376	—	—	—	—	—	—	—29°9	0,983	0,00476
394	—4,5	0,995	0,00584	—	—	—	—	—	—
400	—	—	—	—	—	—	—30,0	0,989	0,00492
101	—	—	—	12,5	0,997	0,00550	—	—	—
442	—4,6	1,000	—	—	—	—	—	—	—
418	—	—	—	—	—	—	—30,1	0,994	0,00506
472	—	—	—	—	—	—	—30,2	1,000	—
∞	—4,6	1,000	—	12,4	1,000	—	—30,2	1,000	—

On remarquera que pour le saccharose, la vitesse de l'hydrolyse a été de 442 heures au lieu de 119 obtenues par Fleury. Le raffinose se comporte d'une façon analogue, et pour ces deux sucres les coefficients de vitesse k k', sont sensiblement constants conformément à la loi de l'action des masses. Il semble donc bien que le catalyseur se comporte ici plutôt comme un acide faible ou affaibli par la présence de son sel neutre et que le bisulfate de soude, dont l'activité a été mesurée directement par Fleury, n'augmente pas non plus la vitesse du phénomène.

D'ailleurs nous avons vérifié directement que le même catalyseur n'altère pas, comme les acides forts, les propriétés optiques et réductrices du glucose et du galactose purs, même après 8 à 10 heures de chauffage à 95-98°. Pour le lévulose, le pouvoir rotatoire seul diminue notablement sans préjudice pour son pouvoir réducteur. De plus les polysaccharides non lévulosiques : lactose, mélibiose, maltose et le glycogène ne sont pas hydrolysés à la température ordinaire, tandis que pour le saccharose, le raffinose

et l'inuline le décrochement du lévulose est complet à la température de 13 et 15° après un temps suffisant. Cette observation



explique pourquoi le saccharose a servi à mesurer l'activité des acides.

En ce qui concerne l'inuline, la loi de l'action des masses ne paraît pas s'appliquer, au moins pour la 1re phase de l'hydrolyse, jusqu'à une valeur de $\frac{x}{a}$ voisine de 0,668 ou 66,8 0/0 environ; pour cette phase, le coefficient k'' augmente en effet régulièrement du simple au double, sans qu'on puisse remarquer d'oscillations résultant des erreurs d'observation; la vitesse de l'hydrolyse est sensiblement constante dans cette 1re phase et représentée par une ligne droite, puis la courbe devient analogue à celle du saccharose et du raffinose.

Cette anomalie peut s'expliquer par la constitution même de ce polysaccharide qui renferme, d'après Kiliani, 4 anhydrides $C^6H^{10}O^5$ unis à un groupe $C^{12}H^{22}O^{11}$ déjà hydraté et analogue au saccharose. Or, 4 $C^6H^{10}O^5$ représente justement 66,2 0/0 de la molécule complète d'inuline $4C^6H^{10}O^5.C^{12}H^{22}O^{11}$; ce groupe d'anhydrides paraît donc s'hydrater plus énergiquement et autrement que le noyau $C^{12}H^{22}O^{11}$, lequel suit la loi ordinaire. L'examen de la courbe de l'inuline représentée ici à côté de celle du sucre et du raffinose permet d'envisager une hypothèse de ce genre, car Fleury avait déjà montré que les phénomènes d'hydrolyse sont exothermiques.

Une autre conséquence intéressante de cette hydrolyse, complète à froid, de l'inuline est que les six dernières observations qui portent sur un total de 2° saccharimétriques seulement, sont cependant nettement distinctes; la rotation finale $\alpha'_0 = -31°,2$ n'a plus varié après quinze jours et correspond à un mélange de 23 parties de lévulose pour 1 de glucose ($\alpha_{D15} = -87°,3$), tandis que s'il ne s'était produit que du lévulose, ($\alpha_{D1} = -93°$) la rotation finale α'_0 aurait dû être de $-32°,1$. Cette différence de 1°,9 ne peut donc être due à une erreur d'expérience et confirme les observations de Tanret sur la présence de glucose dans les produits d'hydrolyse de l'inuline. Cette inuline ($\alpha_D = -36°$) (1) n'est cependant pas identique à celle de Tanret ($\alpha_D = -39°,5$) et son poids moléculaire peut se déduire de la proportion de glucose qui nécessite un total de $24C^6H^{12}O^6$, c'est-à-dire le quadruple de ce que donnerait la formule de Kiliani et par conséquent un poids moléculaire d'environ 3960.

Laboratoire de Chimie de la Faculté de Médecine de Paris.

(1) Cet échantillon nous a été obligeamment fourni par M. l'abbé H. Colin, professeur à l'Institut catholique.

N° 80. — Sur l'action catalysante de l'aluminium dans la préparation des benzènes chlorés ; par M. Jean MEUNIER.

(17.6.1920)

Le chlore se combine directement au benzène, sous l'influence de la lumière solaire et produit les hexachlorures de benzène α et β (1); mais dans l'obscurité, il n'a pas d'action sur cet hydrocarbure. Pour obtenir des benzènes chlorés, il est indispensable de faire intervenir une substance catalysante. La première employée fut l'iode dont l'action a été découverte par Hugo Muller et plus complètement étudiée par Jungfleisch. J'ai eu l'occasion de reprendre cette question et j'ai reconnu que l'action de l'aluminium était bien supérieure à celle de l'iode. L'industrie est parvenue à préparer des chlorobenzènes dans des appareils en fer et, de la sorte, l'action catalysante de ce métal a été reconnue et son étude est actuellement poursuivie au point de vue scientifique.

Dans une première opération effectuée au mois de septembre 1915, et portant sur 1500 gr. de benzène cristallisable j'avais fait passer le chlore, après avoir ajouté dans le ballon 2 gr. d'aluminium en lames, puis, au cours de la chloruration, pour renforcer l'action, j'avais ajouté 3 gr. d'aluminium en poudre : la réaction du chlore sur le benzène a été rendue ainsi tellement vive que la matière a pris feu et s'est en partie extravasée. L'excès du catalyseur s'étant éliminé par ce fait, la marche de l'opération devint ensuite normale et le chlore fut complètement absorbé, malgré la rapidité du courant gazeux.

Les opérations ultérieures m'ont permis de déterminer les meilleures conditions de la préparation des benzènes chlorés, et particulièrement du monochlorobenzène. Il faut employer, pour obtenir une marche régulière, une quantité d'aluminium égale au millième du poids du benzène, le métal étant mis en menus fragments ou en limaille grossière.

Il se produit non seulement du C^6H^5Cl, mais aussi des benzènes plus chlorés. Quand on désire préparer seulement le monochlorobenzène, il faut arrêter le courant de chlore, quand la densité du liquide est de 1,008 vers 15°, la densité du benzène étant 0,876.

Le fractionnement de ce liquide a été fait sous pression réduite, en chauffant au bain-marie. Il a donné comme rendement :

C^6H^5Cl (densité 1,1084 à 11°)	77 %
Produits légers (benzène et traces du précédent)	13
Produits plus denses (benzènes dichlorés)	10

(1) J. Meunier, *C. R.*, t. 98, p. 436, année 1884.

Les produits légers, chlorurés à leur tour, ont fourni 10 0/0 de C^6H^5Cl; le rendement total a donc été de 87 0/0.

Le monochlorobenzène ainsi obtenu possède une odeur peu différente de celle du benzène; elle ne persiste pas, comme celle des benzènes plus chlorés.

Il y a lieu de rapprocher de cette action catalysante de l'aluminium, celle du chlorure d'aluminium, découverte par Friedel et Crafts, et si remarquablement étudiée par eux et par leurs collaborateurs.

N° 81. — Vérification du titre des liqueurs d'hyposulfite de soude, d'acide arsénieux, de bromate de potasse, d'iodate de potasse, etc., en partant de SO^4H^2 titré; par **L. BERTIAUX**.

(26.6.1920)

Un procédé élégant et déjà connu permet de vérifier le titre de l'hyposulfite de soude en partant de SO^4H^2 titré (1); il consiste à faire réagir SO^4H^2 sur une solution d'iodate de potasse en présence d'iodure de potassium; l'iode mis en liberté en quantité exactement connue, sert à titrer la solution d'hyposulfite de soude :

$$3SO^4H^2 + IO^3K + 5KI = 3SO^4K^2 + 3H^2O + 6I$$

$$6I + 6S^2O^3Na^2 = 3S^4O^6Na^2 + 6NaI$$

$$1 \text{ gr. de } SO^4H^2 \text{ correspond à } \frac{762}{294} = 2^{gr},5918 \text{ de I}$$

Nous avons appliqué le principe de ce procédé au dosage de l'arsenic dans une solution d'acide arsénieux; l'iode mis en liberté dans la réaction sert à titrer la solution arsénieuse :

$$3As^2O^3 + 12I + 6H^2O = 3As^2O^5 + 6HI$$

450 gr. de As correspondent à 1524 gr. de I et à 588 gr. de SO^4H^2

$$1 \text{ gr. de } SO^4H^2 \text{ correspond à } \frac{450}{588} = 0^{gr},7653 \text{ de As}$$

Par l'application de ces deux méthodes on peut aussi titrer une solution d'acide iodique ou d'un iodate alcalin; les solutions à titrer sont exactement mesurées tandis que SO^4H^2 doit être ajouté en excès; il est indispensable de neutraliser cet excès d'acide par un excès de bicarbonate de soude.

(1) Voir Post et Neumann. *Traduction Française de la 3e édition*, par le Dr L. Gautier, t. 1, 2e fasc., p. 542.

Pour le bromate de potasse, il convient d'opérer comme il vient d'être dit pour le dosage de l'iodate.

La réaction est la suivante :

$$6\,SO^4H^2 + 2\,BrO^3K + 12\,KI = 6\,SO^4H^2 + 6\,H^2O + 12\,I + 2\,KBr$$

334gr,22 de BrO^3K correspt à 450 gr. de As ou encore à 721gr,2 de Sb

1 gr. de As correspond à 0gr,74271 de BrO^3K

1 gr. de Sb correspond à 0gr,46342 de BrO^3K

On voit immédiatement les avantages que peuvent procurer ces réactions; elles permettent encore de titrer une solution d'iode en partant d'une solution titrée d'acide arsénieux ou d'hyposulfite de soude ; le permanganate de potasse par l'hyposulfite de soude, le manganèse par l'acide arsénieux (1) etc... etc...

Mode opératoire.

1° *Titrage des solutions d'acide arsénieux et d'hyposulfite de soude.* — Dans un vase verser :

15 cc. de IK (sol. à 50 0/0);
15 cc. de IO^3K (sol. à 1 0/0);
30 cc. d'eau;
20 cc. exactement mesurés d'une solution N/5 de SO^4H^2 titrée très exactement.

Faire couler goutte à goutte d'une burette graduée la solution d'acide arsénieux ou d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que le liquide passe au jaune clair; ajouter 5 cc. d'une solution d'empois d'amidon à 2 gr. par litre et continuer à ajouter la solution à titrer jusqu'à ce qu'une goutte décolore l'iodure d'amidon formé.

2° *Dosage de IO^3K et de BrO^3K.* — Dans un vase verser :

15 cc. de IK (sol. à 50 0/0);
30 cc. d'eau;
5 cc. d'acide sulfurique au 1/10;
20 cc. exactement mesurés de la solution à essayer.

Neutraliser l'excès d'acide par le bicarbonate de soude et faire le dosage soit avec la solution titrée d'acide arsénieux soit avec la solution d'hyposulfite de soude en suivant les indications données en 1°.

Il arrive très souvent que la solution d'iodure de potassium (ou

(1) Nous reviendrons plus tard sur le dosage de Mn par l'acide arsénieux.

d'iodure de sodium) est colorée par des traces d'iode libre; il faut alors faire un essai à blanc de ce réactif et tenir compte de la constante obtenue.

N° 82. — Sur le dosage iodométrique des dérivés phénylés de l'acide arsénieux; par M. Paul FLEURY.

(26.6.1920)

§ 1. Le problème du dosage des dérivés phénylés de l'acide arsénieux s'est posé à propos d'un produit employé au cours de la guerre, produit constitué essentiellement par un mélange de chlorure d'arsenic, chlorure de monophénylarsine, chlorure de diphénylarsine et triphénylarsine, à côté de diverses impuretés.

Nous avons été mis sur la voie d'une solution relativement simple par une communication verbale de M. Bougault qui nous a obligeamment indiqué l'application au dosage du chlorure de monophénylarsine de la méthode donnée antérieurement par lui pour le dosage de l'iodure et de l'oxyde de méthylarsine (1).

Des recherches exposées dans un mémoire précédent (2) il résulte que les dérivés phénylés de l'acide arsénieux (oxyde de monophénylarsine, oxyde de diphénylarsine, triphénylarsine) sont oxydables par l'iode et même que leur oxydabilité croît avec le nombre de substitution par le groupe phényle.

Ces données s'appliquent évidemment aux chlorures correspondants puisqu'ils sont presque immédiatement hydrolysés en milieu aqueux.

En fait, cependant, quand on veut titrer séparément l'un de ces quatre corps en le traitant par l'eau et ajoutant une solution décinormale d'iode jusqu'à coloration jaune, on constate les phénomènes suivants.

Pour le chlorure d'arsenic, le titrage se fait sans aucune difficulté, en présence d'un excès de bicarbonate de soude.

Pour le chlorure de monophénylarsine, il faut avoir soin d'ajouter un peu d'alcool. Grâce à cette addition, la titration s'effectue très facilement et très nettement, même en l'absence de bicarbonate de soude, car, d'une part, l'oxyde de monophénylarsine formé est assez soluble dans l'alcool dilué, d'autre part l'acide chlorhydrique libéré par l'hydrolyse du chlorure ne gêne pas dans les conditions où l'on opère.

(1) *J. Pharm. et Chim.*, 1907, [6] t. 16, p. 193.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. 27, p. 490.

En ce qui concerne le chlorure de diphénylarsine, si l'on veut opérer comme ci-dessus en milieu hydroalcoolique, on constate que l'absorption de l'iode se fait d'une façon plus difficile et le ralentissement de l'absorption coïncide avec l'apparition d'un louche et même d'un précipité dans la liqueur hydroalcoolique. Ce précipité est formé par l'oxyde de diphénylarsine qui est bien moins soluble dans l'alcool dilué que le dérivé monophénylé.

C'est à l'insolubilité de ce composé qu'il faut attribuer la difficulté de réaction de l'iode et non à une moindre oxydabilité, puisque nous avons montré dans un précédent mémoire que ce corps était très nettement plus oxydable que l'oxyde de monophénylarsine. L'addition au liquide d'un excès de bicarbonate de soudo permet d'effectuer le titrage dans de bonnes conditions. Cette addition a un double effet : elle accélère la vitesse de réaction et solubilise l'acide diphénylarsinique. Cependant, on obtient un titrage encore plus net en dissolvant la prise d'essai dans du benzène ou du chloroforme (10 cc. à 15 cc.) ajoutant une certaine quantité de solution saturée de bicarbonate de soude (20 cc.) et titrant à l'iode en agitant vigoureusement après chaque addition de liqueur titrée. La fin de la réaction est annoncée par l'apparition d'une teinte violette dans le solvant organique.

Enfin, pour la triphénylarsine, nous avons constaté que l'application du procédé employé pour le chlorure de monophénylarsine était pour ainsi dire impossible. Dès l'addition des premiers centimètres cubes de la liqueur d'iode à la solution alcoolique de triphénylarsine, l'absorption s'arrête car ce corps est presque totalement insoluble dans l'alcool faible et l'addition de bicarbonate de soude ne facilite que d'une façon insignifiante cette absorption. Nous savons, par ailleurs, que ce corps est cependant très facilement oxydable par l'iode et probablement même le plus oxydable des quatre. C'est pourquoi nous avons été amené à attribuer le défaut de réaction à l'insolubilité du produit. Cependant, la dissolution dans la benzine du produit à titrer ne suffit pas pour rendre la réaction pratique, même avec l'emploi du bicarbonate de soude en solution aqueuse. L'absorption d'iode, tout eu étant bien plus considérable qu'en l'absence de benzène, est encore, surtout à la fin de la réaction, extrêmement pénible. Il est nécessaire, pour avoir une absorption régulière, de dissoudre la triphénylarsine dans un mélange à volumes égaux d'alcool et de benzine (ou de chloroforme), 40 cc. par exemple, ajouter du bicarbonate de soude en poudre et titrer à l'iode. L'eau introduite par la solution d'iode amène peu à peu la séparation du liquide en

deux couches mais cependant assez lentement et assez tardivement pour que l'oxydation puissese faire régulièrement. La fin de la réaction est marquée par l'apparition dans la couche benzénique d'une coloration qui, au lieu d'être violette, est jaune. Il faut sans doute attribuer cette coloration à la formation d'un produit d'addition iodé avec l'oxyde de triphénylarsine formé dans la réaction.

Une autre manière d'opérer consiste à mettre de suite un excès d'iode et de titrer cet excès d'iode à l'aide de l'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration de la couche benzénique.

Cette méthode de titration par l'iode une fois établie, nous a servi à contrôler la pureté des divers produits utilisés par nous précédemment :

Voici à titre d'exemple quelques-uns de nos résultats :

1° *Chlorure de monophénylarsine* $(C^6H^5)AsCl^2$ { P. M. = 223 ; 1cc iode N/10 = 0gr,01115 }

Produit fourni par M. Bougault.

Pesé.	Iode N/10.	Trouvé.
	cc	
0,1630	41,4	0,1116
0,6240	55,9	0,6233

2° *Chlorure de diphénylarsine* $(C^6H^5)^2AsCl$ { P. M. = 251,5 ; 1cc iode N/10 = 0gr,013225 }

Produit purifié par cristallisation F = + 38°.

Pesé.	Iode N/10.	Trouvé.
	cc	
0,2320	17,5	0,2304
0,2810	21,3	0,2816

3° *Triphénylarsine* $(C^6H^5)^3As$ { P. M. = 306 ; 1cc iode N/10 = 0,0153 }

Produit purifié par cristallisation F = + 60°.

Pesé.	Iode N/10.	Trouvé.
	cc	
0,6760	41,2	0,6762
0,2130	15,8	0,2117

On voit donc que, moyennant certains tours de main, il est possible de titrer très exactement par la méthode iodométrique les dérivés phénylés de l'acide arsénieux et du chlorure d'arsenic, comme, d'ailleurs, le faisaient prévoir les faits relatés dans notre premier mémoire.

§ 2. Nous avons également établi précédemment qu'il existe une différence d'oxydabilité très nette entre l'acide arsénieux et l'oxyde

de monophénylarsine de sorte que, dans des conditions expérimentales données (acidité convenable, présence d'alcool ou d'iodure) il doit être possible d'oxyder intégralement le dérivé phénylé sans toucher à l'acide arsénieux. C'est précisément ce que confirme l'expérience.

Les expériences ci-dessous ont été faites au sein de l'alcool à 50°, le volume de chacune d'elle était toujours de 30 cc. :

N°s des expériences.	Composition du milieu (volume à 30 cc.) exprimé en cc. de solution N/10.			Iode N/10 consommé.	Remarques.
	C^6H^5AsO.	As^2O^3.	HCl.		
1	4cc	0cc	0cc	4cc	Encore coloré au bout de 24 hres.
2	4	20	0	4,05	La coloration persiste plus d'une heure mais disparaît au bout de 12 heures.
3	4	20	10	4	
4	4	20	20	4	
5	4	20	50	3,95	
6	0	20	0	»	Une goutte disparaît de suite.
7	0	20	50	»	Une goutte disparaît au bout de 15 à 20 secondes; la 2e goutte au bout de 30 à 40 secondes.
8	4	0	50	4	

Remarque. — Les expériences 6 et 8 sont des témoins.

On peut conclure de ces expériences qu'en présence d'acide chlorhydrique à une concentration voisine de N/10, il est possible de titrer nettement l'oxyde de monophénylarsine sans toucher à l'acide arsénieux (exp. 2 à 5) et que le virage est très net puisque la teinte persiste pendant plus d'une heure.

Mais on peut se demander pourquoi, tandis que dans les expériences contenant à la fois le dérivé phénylé et l'acide arsénieux (exp. 2 à 5) la teinte persiste si longtemps, dans celle contenant seulement de l'acide arsénieux en présence d'une acidité semblable (exp. 7) on voit au contraire la coloration disparaître rapidement. Autrement dit, à acidité égale, l'oxydation de l'acide arsénieux dans le premier cas paraît totalement entravée, tandis que dans le deuxième elle paraît pouvoir se faire lentement.

Les expériences relatées ci-dessous montrent qu'il faut attribuer ce phénomène à la présence de l'iodure amené par la solution d'iode et à l'acide iodhydrique formé au cours de la réaction :

Nos des expériences.	Composition du milieu en cc. de solution N/10.					Remarques.
	C^6H^5AsO.	As^2O^3.	HCl.	KI.	HI.	
1	0cc	20cc	4gr	0cc	0cc	Une goutte, iode N/10, disparaît de suite.
2	0	20	4	0,10	0	Une goutte, iode N/10, persiste plus de 30 minutes.
3	0	20	0	0,10	0	Une goutte, iode N/10, disparaît de suite.
4	0	20	0	0	4	Une goutte, iode N/10, persiste plus de 30 minutes.
5	4	20	4	0,10	0	Absorbe 4 cc., iode N/10.
6	4	0	7	0,10	0	Absorbe 4 cc., iode N/10.

Remarque. — Les expériences 5 et 6 sont des témoins.

En fait, si on désire s'assurer qu'un échantillon de chlorure de monophénylarsine ne contient pas de chlorure d'arsenic, il suffit d'en prélever une prise d'essai capable d'absorber environ 30 cc. de solution décinormale d'iode, de dissoudre le produit dans 15 à 20 cc. d'alcool à 95° et de titrer à l'iode directement sans addition de bicarbonate de soude. On se trouve, par le fait même, à la fin de dosage, dans des conditions telles que l'acide arsénieux n'est pas oxydé par l'iode tandis que le dérivé monophénylé subit une oxydation totale. Ces conditions sont précisément celles qui ont été indiquées plus haut (acidité, alcool, HI, KI). Si alors, après addition d'un excès de bicarbonate de soude, le liquide devient capable d'absorber de l'iode, c'est que le corps contenait du chlorure d'arsenic et le volume de liqueur d'iode absorbé dans ces conditions permet de calculer la proportion d'$AsCl^3$. Cette méthode est susceptible d'être généralisé et M. Delépine, sous la direction duquel ce travail a été exécuté, a montré en outre qu'elle s'appliquait avec la même précision à la recherche du chlorure d'arsenic dans les chlorures d'arsines de la série grasse (1).

§ 3. Ces faits nous ont permis d'aborder le problème plus complexe qui consiste à déterminer la composition d'un mélange des quatre corps étudiés en présence de diverses impuretés. Nous l'avons résolu d'une façon satisfaisante en utilisant deux autres faits.

Nous avons d'abord appliqué le fait connu de l'insolubilité dans la soude aqueuse de l'oxyde de diphénylarsine et de la triphénylarsine — tandis que les deux autres oxydes y sont solubles.

(1) Rapport à l'Inspection des Etudes et Expériences chimiques (26 octobre 1918).

L'expérience nous a montré qu'en épuisant à l'aide d'une solution aqueuse de soude une solution benzénique des quatre corps considérés, la soude s'emparait seulement de l'acide arsénieux et de l'oxyde de monophénylarsine.

Cette première donnée permet de séparer ces quatre corps en deux groupes : d'une part l'acide arsénieux et l'oxyde de monophénylarsine en solution aqueuse alcaline, d'autre part l'oxyde de diphénylarsine et la triphénylarsine en solution benzénique.

Nous savons déjà déterminer la composition d'un mélange contenant les deux corps du 1er groupe.

Pour déterminer la composition du mélange contenant les deux corps du 2e groupe, nous utilisons le fait suivant que nous avons établi.

L'oxydation globale de l'oxyde de diphénylarsine et de la triphénylarsine par l'iode permet de déterminer la somme de ces deux corps. Cette opération les transforme respectivement en acide diphénylarsinique et oxyde de triphénylarsine. Or nous avons constaté qu'en milieu aqueux contenant un excès de bicarbonate de soude, le chloroforme enlevait exclusivement et intégralement l'oxyde de triphénylarsine. La solution aqueuse ainsi épuisée puis acidifiée cède tout son acide diphénylarsinique au chloroforme. Le chloroforme, par évaporation, laisse l'acide à l'état cristallisé que l'on pèse — et dont il est possible de contrôler la pureté par un titrage acidimétrique.

En résumé, il est possible de doser dans un mélange les quatre corps : chlorure d'arsenic, chlorure de monophénylarsine, chlorure de diphénylarsine et triphénylarsine, en utilisant les faits ci-dessous :

1° L'acide arsénieux et ses dérivés phénylés sont tous régulièrement oxydables par l'iode.

2° La soude aqueuse agissant sur un mélange des quatre corps ne s'empare que de l'acide arsénieux et son dérivé monophénylé.

3° La différence d'oxydabilité entre l'As^2O^3 et l'oxyde de monophénylarsine est suffisante pour qu'il soit possible de titrer successivement ces deux corps en faisant varier simplement l'acidité du milieu.

4° Le chloroforme permet d'enlever totalement à leur solution aqueuse l'oxyde de triphénylarsine et l'acide diphénylarsinique (corps résultant de l'oxydation par l'iode de la triphénylarsine et de l'oxyde de diphénylarsine).

En milieu bicarbonate, seul l'oxyde de triphénylarsine est enlevé. La séparation des deux corps est donc possible.

(Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris).

LES TRÈS HAUTES PRESSIONS ET LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE

Conférence faite devant la Société Chimique de France et la Société d'Encouragement à l'Industrie Nationale réunies le 18 juin 1920.

Par M. Georges CLAUDE

Administrateur de la Société « l'Air liquide ».

Messieurs,

En vous présentant la communication que m'avait demandée la Société chimique, mais que mes devoirs de reconnaissance envers la Société d'Encouragement m'ont amené à faire devant vos deux Sociétés, en vous présentant cette communication, dis-je, j'éprouve tout d'abord le besoin de me justifier.

Lorsque, voilà plus de 20 ans il est vrai, je me suis mis en téte de concurrencer l'industrie allemande sur ce terrain des basses températures et de l'air liquide défriché par nos Cailletet et nos Tellier, mais que nos voisins étaient en passe de monopoliser comme il était arrivé pour les matières colorantes et pour tant d'autres choses, j'ai motivé mon indiscrétion à leur égard en dénonçant avec ardeur les 200 atmosphères qu'ils employaient pour liquéfier l'air comme beaucoup trop élevées et beaucoup trop coûteuses pour le but à atteindre.

Peut-être trouverez-vous dès lors, Messieurs, qu'il y a quelque cynisme, ou tout au moins quelque inconséquence de ma part quand, décidé à combattre nos voisins sur un nouveau terrain dans lequel, une fois de plus, beaucoup d'idées françaises ont été ensemencées, celui de la synthèse de l'ammoniaque, je mets cette fois à prôner les très hautes pressions, exactement autant d'ardeur que j'en ai mis jadis à lutter pour les basses.

Eh bien ! si j'ai changé mon fusil d'épaules aussi délibérément, je tiens à dire ici que je n'en éprouve nulle honte.

Lorsque j'ai combattu l'emploi des 200 atmosphères en matière d'air liquide, j'avais, pour le faire, une excellente raison : c'est que, grâce à la détente avec travail extérieur dont mes essais m'avaient montré la possibilité pratique, je pouvais obtenir avec 30 atmosphères exactement le même effet auquel il fallait alors en consacrer 200 avec la détente de Linde. Il était donc tout à fait inutile de monter aussi haut dans ce cas, et vous savez comment les faits ont justifié cette conception, et quelle rapide extention ont pris, de par le monde, les procédés de la Société « L'Air liquide ».

En matière d'ammoniaque, Messieurs, c'est une toute autre affaire. Si j'ai rompu des lances en faveur des 1.000 atmosphères, alors surtout que ces pressions appartenaient à un domaine que tout le monde s'accordait à considérer avec respect, c'est que 1.000 atmosphères confèrent, dans ce cas, toutes sortes d'avantages que 200 atmosphères, au moins dans l'état actuel des choses, sont incapables d'assurer.

Et c'est ce que j'ai ici la tâche de vous montrer.

Permettez-moi tout d'abord de vous dire comment j'ai été amené à m'occuper de cette question. Je n'ai pas à vous répéter ici l'importance formidable du problème de l'azote. Pour notre humanité, réduite en nombre et plus encore en qualité par cette terrible guerre, c'est devenu une nécessité vitale d'intensifier sa production par le développement toujours plus grand du machinisme, par l'emploi de plus en plus intense des engrais — en première ligne des engrais azotés.

Mais vous savez, Messieurs, que l'azote, ce fameux gaz inerte de nos anciennes croyances, cet « empoté » qui ne savait se combiner à rien quand beaucoup d'entre nous encore étaient sur les bancs du lycée, a joliment parfait son éducation dans ces dernières années; il s'est révélé, tout au contraire, d'une richesse d'affinités qui a fait la stupéfaction de nos chimistes. Il n'y a plus aujourd'hui que l'embarras des moyens pour le fixer, et tous ont été bons au cours de cette guerre.

Aujourd'hui, évidemment, il nous faut être plus difficiles ou plus prudents. Entre tant de moyens de fixer cet azote, comment faire notre choix, maintenant que la notion des prix de revient a repris tous ses droits? Sans doute, très en avant des autres,

deux ou trois procédés se détachent, mais entre ces procédés mêmes on peut hésiter.

Mais j'ai signalé en 1917 une considération qui fait pencher la balance, d'une façon sans doute décisive, en faveur de ceux de ces procédés qui réalisent la synthèse directe de l'ammoniaque. Cette considération, c'est que l'ammoniaque synthétique devant, pour les besoins de l'agriculture, être transformée en un *sel solide*, il est vraiment irrationnel d'employer pour ce faire de l'acide sulfurique coûteux, alors qu'on peut y employer le chlore du sel marin, perdu en immenses quantités dans l'industrie de la soude Solvay.

Ainsi, selon toutes apparences, l'engrais azoté de l'avenir sera, non plus le sulfate, mais le chlorure d'ammonium, tout aussi bon et qui coûte moins de transport, et alors, pour chaque tonne d'azote fixé, on produira par surcroît et en quelque sorte comme sous-produit gratuit, plus de trois tonnes de carbonate de soude — et vous remarquerez, Messieurs, que le marché de ce corps, chose capitale, est du même ordre que celui de l'azote, l'un des plus formidables de l'industrie chimique.

Il y a évidemment là, ou dans d'autres possibilités du même genre, un argument économique énorme en faveur de la synthèse directe de l'ammoniaque, et, persuadé dès lors de l'avenir de cette industrie, percevant, d'autre part, une lacune importante dans les travaux allemands sur l'ammoniaque, je me suis lancé dans cette voie avec résolution.

Qu'il me soit permis de rappeler ici que si mes travaux ont été poursuivis d'abord avec le seul concours de la Société « L'Air liquide », la Société de Saint-Gobain, avec une spontanéité et une confiance dont j'ai été d'autant plus heureux que mon père fut autrefois Sous-Directeur de la Glacerie de Chauny, a bien voulu nous apporter son puissant appui moral et matériel : de compte à demi avec « L'Air liquide », elle a constitué la Société de la Grande Paroisse, où j'ai bénéficié du concours actif et bienveillant de son Directeur, M. Lheure, ancien Directeur Général du Service des Poudres.

Je dois rappeler maintenant, Messieurs, quelles étranges conditions président à l'union de l'hydrogène et de l'azote.

Sachant que l'ammoniaque est une combinaison de ces deux gaz, il y a naturellement longtemps que les chimistes ont essayé de reproduire ce corps par la combinaison directe de ses deux constituants : tous leurs efforts ont été vains.

Très étonnés par ces échecs, leur étonnement a augmenté le

jour où, la thermochimie aidant, ils ont pu se rendre compte que non seulement oes deux éléments devraient pourtant pouvoir se combiner, mais qu'ils devraient y mettre même de l'empressement. En effet, la destruction de l'ammoniaque ne demande pas moins de 12 calories par molécule-gramme, ce qui révèle une chaleur de combinaison capable — à supposer que la dissociation n'intervienne pas — de porter les gaz réagissants, supposés pris à la température ambiante, au voisinage de *1.000°*. Il semblerait donc, je le répète, que mis en présence dans des conditions un tant soit peu favorables, leur combinaison devrait se produire — et cependant, il n'en est rien.

C'est que, vous le savez bien, l'affinité réciproque de certains corps est entravée par des résistances que l'on a pu assimiler à des frottements. Or, les frottements mécaniques peuvent être vaincus ou atténués grâce à l'emploi des lubrifiants; de même, les corps dont il s'agit arrivent à se combiner sous l'action de ces mystérieux *catalyseurs* qui paraissent agir comme des lubrifiants à l'égard de ces frottements spéciaux qui paralysent l'action chimique.

Dans le cas de l'ammoniaque, ces catalyseurs sont nombreux; uranium, osmium, molybdène, etc...; tous ont cédé le pas au *fer*, ce fer que l'illustre Tellier proposait justement dès 1867 en cet ouvrage sur *L'Ammoniaque* si plein de suggestions fécondes et dont je tiens de sa main l'exemplaire que voici.

Effectivement, en faisant agir ces corps catalyseurs au rouge sur le mélange $N + H^3$, on a réussi, Ramsay et Young en tête semble-t-il, à obtenir des traces indiscutables de combinaison. Dans ces premiers essais, qui remontent à 1894, comme dans ceux de Perman en 1904, de Haber et de Nernst en 1905-1907, le catalyseur employé était encore le fer.

Mais cette satisfaction morale, si elle était grande, n'allait pas, bien de loin de là, à rendre la chose pratique : il ne s'agissait encore, je l'ai dit, que de traces d'ammoniaque. Et rien n'avait été fait d'industriellement utilisable quand, en 1904, le professeur Haber s'attaque à la question avec des préoccupations d'ailleurs exclusivement scientifiques. Seulement une circonstance fortuite va décider du sort de la question et, comme l'électricité industrielle fut autrefois le fruit merveilleux d'une dispute célèbre à propos de grenouilles, l'industrie de la synthèse de l'ammoniaque va prendre son essor à la suite d'une controverse de savants. Il se trouve en effet que les premiers résultats de Haber tendent à mettre en doute les prévisions théoriques d'une autre célébrité allemande, le professeur Nernst. Piqué au vif, celui-ci entre en lice. Guidé

par des idées théoriques sur lesquelles nous allons revenir, et qui n'avaient d'ailleurs pas échappé à Haber, il opère le premier sous pression, sous une pression de 50 à 75 atmosphères, pour augmenter les quantités d'ammoniaque formées. Ainsi, le mérite d'avoir le premier *réalisé* effectivement des appareils capables de fonctionner dans ces conditions si inaccoutumées, c'est-à-dire sous l'action simultanée d'une température élevée et d'une pression considérable, ce mérite appartient à Nernst et non pas à Haber.

Mais tandis que Nernst, qui n'a pas eu la chance de tomber sur un bon catalyseur, probablement parce que le fer qu'il employait était trop pur, tandis que Nernst, dis-je, va se désintéresser assez vite de la question, Haber, au contraire, encouragé en cours de route par les propriétés catalysantes intenses qu'il découvre à l'uranium et à l'osmium, Haber s'engage de plus en plus dans la question. Il se convainc petit à petit que le problème est non seulement très intéressant au point de vue scientifique, mais qu'il doit être susceptible même d'une réalisation *industrielle*.

Dans cette phase si intéressante de l'histoire de la fixation de l'azote, il importe de remarquer que c'est une lumière française qui guide les pas des deux savants allemands. L'amélioration décisive qu'ils vont obtenir en faisant intervenir la pression, en effet, peut être prévue par cette belle loi du déplacement de l'équilibre chimique par variation de la pression introduite dans la science dès 1884 par notre illustre compatriote Le Chatelier.

Rappelons brièvement de quoi il s'agit :

Dans les idées actuelles, le résultat de l'action de deux corps comme H et N est la conséquence de deux actions inverses : la combinaison des deux éléments, la dissociation du produit obtenu. Des vitesses relatives de ces deux actions opposées résulte, dans des conditions bien déterminées de température et de pression, un certain *équilibre chimique*, correspondant à des teneurs respectives nettement définies du composé et de ses constituants.

Ceci rappelé, la loi de Le Chatelier consiste, en ce qui nous concerne du moins — en ce que si l'on *augmente* la pression que supporte le système des corps réagissants, l'équilibre est *déplacé*, les teneurs sont modifiées dans le sens qui tend à *diminuer* la pression. Je m'explique. Dans le cas qui nous occupe, la combinaison de N et de H^3, qui représentent 4 volumes, se fait avec réduction de volume, puisque NH^3 ne représente plus que 2 volumes au lieu de 4. Elle a donc pour effet, en s'effectuant dans un volume donné, de diminuer la pression. Donc, sachant par les expériences de Ramsay, Young, Perman, que la réaction est possible, on peut

prévoir avec certitude, de par Le Chatelier, que si l'on élève la pression, toutes autres choses restant égales, on augmentera beaucoup la proportion d'ammoniaque formée.

Mais il y a plus.

Non seulement on peut faire cette prévision à coup sûr, mais il se trouve qu'elle a été faite, en propres termes, dans un brevet pris en 1901, donc bien avant Haber — et celui qui l'a faite, *c'est M. Le Chatelier lui-même*, qui n'a donc pas seulement établi un principe général, mais qui a explicitement formulé l'application de ce principe au cas qui nous occupe. Et il ne faudrait pas qu'une erreur d'expérience sur laquelle l'auteur s'est expliqué récemment empêchât d'accorder à ce brevet toute l'importance qu'il mérite.

De plus, le brevet de Le Chatelier, outre qu'il fait intervenir clairement — peut-être trop clairement — l'influence capitale de la *vitesse de réaction*, mentionne aussi l'emploi comme catalyseur sur le mélange $N + H^3$ comprimé, du fer déjà employé ou signalé tant de fois, de ce fer auquel il suffit, si l'on peut dire, d'ajouter une impureté de nature fort variable pour qu'il devienne le plus efficace ou tout au moins le plus pratique des catalyseurs — en sorte, permettez-moi de souligner cette suprême ironie, que si Nernst, ou son assistant Jost, par exemple, avait été un peu moins bon chimiste, si le fer qu'il employait n'avait pas été préparé avec des soins si minutieux, ce n'est sans doute pas du procédé Haber qu'il serait question aujourd'hui : et voilà, au moins, une excellente excuse pour les mauvais chimistes...

Quoi qu'il en soit, les prévisions de la théorie ont été pleinement confirmées par les faits — et la synthèse de l'ammoniaque est certainement le plus pur triomphe de ces idées de la chimie physique auxquelles on attache, à juste titre, tant de poids aujourd'hui.

Au cours de son étude, Haber, en effet, peut constater quel facteur amplificateur merveilleux la compression met à notre disposition, puisque l'équilibre entre le mélange $N + H^3$ et l'ammoniaque formée s'établit pour des teneurs en ammoniaque *presque proportionnelles à la pression*, au moins pour les basses pressions, comme il résulte du tableau de Haber si souvent reproduit :

Proportions d'NH^3 à l'équilibre.

	550°. Pour 100.	650°. Pour 100.	750°. Pour 100.	850°. Pour 100.	950°. Pour 100.
1 atm.....	0.077	0.032	0.016	0.009	0.0055
100 atm.....	6.70	3.02	1.54	0.874	0.542
200 atm.....	11.90	5.71	3.00	1.68	1.07

Comme vous voyez, ce ne sont que des traces, pas même 1 millième, qui se forment ou qui subsistent à la pression atmosphérique, ce sont des 5 à 10 0/0 sous 100 ou 200 atmosphères.

Avant d'aller plus loin, faisons sur les chiffres de ce tableau une remarque importante. Plus basses sont les températures, plus élevées sont les teneurs, ce qui est évident puisque l'influence de la dissociation diminue. A 750° on a 3 0/0, à 650, 5,7 0/0, à 550, 11,9 0/0. Donc, pour réaliser la synthèse, il faut travailler à la plus basse température possible. Pourquoi, même, ne pas opérer au-dessous de 550°, où l'équilibre sera encore plus favorable et où les appareils seront bien plus faciles à réaliser?

C'est qu'une autre notion, celle de *vitesse de réaction*, doit intervenir ici. Il faut se rappeler que les teneurs inscrites dans le tableau de Haber sont les teneurs *d'équilibre*, pour une masse gazeuse en repos, après un temps assez long. Or, le problème n'est pas d'atteindre la teneur d'équilibre pour quelques litres de gaz qui patienteraient indéfiniment dans l'appareil catalyseur. Nous ne faisons plus de la science, ici, nous faisons de l'industrie. Le problème industriel, c'est d'obtenir une teneur en ammoniaque aussi élevée que possible dans un courant de gaz le plus rapide possible traversant l'appareil : et comme, quand la température s'abaisse, la vitesse de réaction s'effondre, il en résulte que la teneur atteinte à basse température par un courant de gaz même très lent reste très éloignée de l'équilibre, et ne peut être que très mauvaise.

En fait, on est coincé par cette considération aux alentours de 500°, peut-être légèrement moins aux très hautes pressions, températures où la vitesse de réaction est déjà acceptable, et où les difficultés de réalisation ne sont pas insurmontables. Pour abaisser beaucoup ces températures, il faudrait trouver des catalyseurs bien plus efficaces — ce qui d'ailleurs n'est pas plus impossible que de trouver des corps qui lubrifient à basse température, comme cet éther de pétrole que j'ai appliqué au graissage des machines à air liquide.

Ainsi, peu à peu, au cours des recherches de Haber, au feu de sa controverse avec Nernst, le problème s'éclaire. D'une part, l'influence de la pression s'affirme. D'autre part, alors que par une singulière malchance, Haber n'a réussi encore qu'à opérer à des températures de 900° ou 1.000° où l'équilibre est si défavorable, bien que nous sachions maintenant que même avec le fer il est facile de travailler à 500°, sa découverte des propriétés de l'osmium et de l'uranium lui révèle tout d'un coup qu'on peut marcher à de

telles températures — c'est-à-dire, qu'il lui est possible de descendre d'un bond de 1.000° au voisinage de 500°. C'est le décuplement des teneurs qui apparaît comme possible, en même temps que s'atténuent grandement les difficultés de réalisation.

Il est donc naturel que, parti comme je l'ai dit de préoccupations entièrement scientifiques, Haber, probablement aidé dans son inspiration par son collaborateur Le Rossignol et par la Badische Anilin, qui suit avec ardeur ses travaux, en arrive peu à peu à se convaincre de l'immense intérêt pratique et de la possibilité technique d'une solution industrielle. Et alors apparaissent tous les efforts que nous constatons pour annexer au territoire germain les immenses horizons que percevait déjà Tellier en 1865. Tâche ardue, si l'on fait le compte de tout ce qui était connu en 1908, époque des premiers brevets, de toutes les tentatives ou suggestions déjà faites dans cette voie et qu'un juge particulièrement averti, M. Matignon, a mises en lumière en une étude si documentée (1), idées de Tellier, de Tessié du Motay, de Le Chatelier, de Hlavati, d'autres encore ; enfin, publications de Nernst et de Haber lui-même au temps qu'il n'était pas encore mordu par le démon de l'industrie. D'ailleurs, ce n'est pas Haber, c'est Nernst qui fait la première réalisation de ces conditions si nouvelles. Et si la découverte des propriétés de l'uranium est remarquable scientifiquement et décisive en ce qu'elle engage Haber à persévérer, le fait est qu'elle restera stérile, puisque le fer des premiers pionniers se montrera tout aussi efficace et autrement pratique.

Messieurs, loin de moi l'idée de dénier à l'étude de Haber tout ce qu'elle comporte de remarquable, tout ce qu'elle lui a coûté de peine et de patience, mais enfin, en une question qui touche si intimement à la prospérité générale de notre pays, force est bien de considérer les choses avec la claire vision de ce qui appartient au domaine public.

D'ailleurs, ce qu'on remarque surtout dans ces brevets si curieusement enchevêtrés de la Badische et de Haber, c'est une description des moyens propres à tirer parti des teneurs somme toute si maigres encore auxquelles conduit l'utilisation des pressions les plus hautes produites par l'industrie.

En premier lieu, avec une proportion de combinaison limitée pratiquement à 10 ou 12 0/0, on ne peut, en aucun cas, rejeter les gaz non combinés après leur passage sur le catalyseur. On perdrait comme cela 90 0/0 de sa matière première. Il faut faire

(1) *Chimie et Industrie*, 1918, t. 1, p. 46.

parcourir indéfiniment aux gaz réagissants un *circuit fermé*, dans une des parties duquel la catalyse se produit sous l'effet de la température tandis que dans une autre partie l'ammoniaque formée est condensée par un refroidissement intense, poussé à —50° ou —60°.

Mais alors, de par la faible combinaison à chaque passage, de par le grand nombre de passages qui en est la conséquence, les gaz réagissants doivent être en grand nombre de fois portés de la température élevée à laquelle ils se combinent à la basse température où l'ammoniaque se condense. Et il en résulterait une dépense de chaleur inadmissible si l'on ne retenait avec soin la chaleur des gaz qu'on refroidit pour la communiquer aux gaz qu'on réchauffe *à l'aide d'échangeurs de températures appropriés.*

Dans ces premiers appareils et avec ces faibles coefficients de combinaison, la chaleur de réaction, qui jouera plus tard un rôle capital en permettant *l'auto-réaction*, ne joue encore ici qu'un rôle effacé, noyée qu'elle est dans la masse totale des gaz réagissants, et un moyen de chauffage approprié est nécessaire, courant électrique de préférence.

Je passe sur quelques autres détails et nous voici arrivés à la fin de 1908.

Tels quels, les résultats du laboratoire séduisent assez la *Badische*, pour que, sans plus tarder, elle veuille passer à la pratique. Et avec une audace industrielle, une hauteur de vues et une ténacité auxquelles il faut bien rendre hommage, l'œuvre est entreprise sous la haute direction du Dr Bosch, dans une usine établie sur le Rhin, à Oppau, près de Ludwigshafen.

Sans chercher, ou sans réussir, à augmenter les 200 atmosphères expérimentées par Haber, et bien qu'on ait vaguement parlé de pressions plus élevées sans indiquer d'ailleurs de moyens adéquats pour les produire ou les utiliser, l'armée des chimistes d'Oppau réussit à maîtriser peu à peu les difficultés rencontrées.

Au point de vue du catalyseur, ils s'aperçoivent que Haber a été chercher beaucoup trop loin, parmi les méandres de la table de Mendeléjeff, ce qui était à portée de sa main, et que de l'uranium trop coûteux et fragile, force est décidément de revenir au fer des premiers pionniers, rendu utilisable grâce à des impuretés fort variées auxquelles ils font un sort en les décorant du nom d'*activeurs*. D'autre part, les chimistes d'Oppau s'aperçoivent que les gaz réagissants exercent sur les parois des tubes catalyseurs une action qui, favorisée par la température et la pression, les met rapidement hors de combat. Ils trouvent des moyens de

triompher de cette difficulté, moyens qui ne suffiraient plus aux hyperpressions, ou découvrent des métaux capables d'échapper à cette curieuse action.

D'autre part encore, grâce à l'envergure énorme des appareils réalisés à Oppau, à l'efficacité des échangeurs de températures employés, il devient possible d'apercevoir le moment où la chaleur dégagée par la combinaison, malgré les faibles teneurs atteintes, sera suffisante pour entretenir les 500 à 600° auxquels elle s'opère — de sorte que le chauffage auxiliaire ne servira plus dès lors qu'à l'amorçage initial et que se trouvera réalisée l'*auto-réaction*.

Quant à l'extraction de l'ammoniaque après chaque passage des gaz sur le catalyseur, elle fait aussi l'objet de procédés nouveaux. Le refroidissement intense de ces gaz est jugé trop coûteux et on a recours à la *dissolution* de cette ammoniaque à l'aide d'eau injectée sous pression.

Enfin des moyens d'ailleurs fort complexes sont étudiés et mis au point pour obtenir, par catalyse du gaz à l'eau, les masses considérables d'hydrogène pur qui deviennent nécessaires.

Bref, en 1913, l'usine commence à fonctionner industriellement et produit 20.000 tonnes de sulfate d'ammoniaque. Elle en produit 50.000 en 1914. Ainsi, par une coïncidence tragique et qui d'ailleurs est sans doute autre chose qu'un heureux hasard, à l'heure même où va s'ouvrir le gigantesque conflit, Oppau donne la preuve d'une vitalité industrielle qui va faire d'elle un des grands espoirs de l'Allemagne aux abois, coupée par le blocus du reste du monde et contrainte à trouver sur son sol tout l'azote nécessaire à la fabrication des explosifs.

Dès que la défaite de la Marne, en effet, ruine les espérances de nos ennemis en une victoire foudroyante, dès qu'il apparaît que la guerre va être longue, des dispositions sont prises pour agrandir démesurément l'usine d'Oppau, pour faire, des appareils déjà énormes du début, des appareils formidables, pour déployer, en un mot, avec l'aide puissante de l'État un effort dont on aura l'idée quand on saura que plus de 200 millions de marks, des marks d'avant-guerre, ont été dépensés dans cette unique installation. Et si cette formidable usine, véritable cité de Titans que le visiteur ne peut parcourir sans un sentiment d'effarement, si cette formidable usine, dis-je, constitue un tout éminemment complexe et délicat dont, au dire de ses dirigeants, on n'aurait pu garantir le fonctionnement si quelques-uns des ingénieurs qui l'ont conçue et mise au point étaient venus à disparaître, il n'en est pas moins vrai que ce gigantesque effort a porté tous ses fruits. Construite

pour une capacité de 250 tonnes d'ammoniaque par jour, l'usine en livre 75.000 tonnes en 1917, et, paraît-il, plus de 100.000 en 1918, correspondant à plus de 500.000 tonnes de sulfate !

On peut donc le dire, l'œuvre de la Badische a coûté à la France plus que la plus sanglante des batailles. C'est grâce à elle que la guerre a pu être prolongée deux mortelles années ; c'est grâce à elle qu'a pu se creuser si profondément cet abîme d'épuisement et de désorganisation dont nous subissons encore les lamentables effets ; et par le résultat effroyable de ces 200 millions de marks de l'usine d'Oppau, prix *d'une journée* de guerre, on mesure une fois de plus ce que peut rendre la science quand on a foi en elle, et combien lourde aussi fut la faute de ceux qui ont brisé chez nous, dans tant de directions, l'effort de nos savants et de nos inventeurs.

Or, si la synthèse de l'ammoniaque est une question primordiale, s'il est à prévoir que chaque pays bon gré, mal gré, sera contraint de l'installer chez lui, il s'agirait de savoir si nous devons nous incliner si docilement sous les prétentions monopolisatrices de l'industrie allemande.

Je le dis formellemement, ce n'est pas mon avis.

Par le peu que j'ai pu vous en dire, vous soupçonnez déjà combien sont fragiles les bases du monopole que la Badische voudrait s'arroger. Ce n'est pas ici le moment de discuter ces questions, mais ce qui apparaît avec évidence, devant tout ce que le domaine public connaissait déjà à l'époque des premiers brevets de Haber et de la Badische, c'est que, si remarquable qu'ait été leur œuvre, ils n'ont fait qu'appliquer des idées déjà connues et exprimées à ce sujet et qu'ils ne peuvent donc être protégés que dans la mesure et dans les limites mêmes de ce qu'ils ont rendu pratique.

Hors ces limites, il y a certainement place pour d'autres.

C'est dans la direction des très hautes pressions que j'ai pensé trouver ma voie, non pas seulement, bien entendu, parce que c'était un domaine libre de tout occupant, ni parce que les problèmes qui se posent, vous vous en doutez bien, y sont en bonne partie bien différents de ceux que les techniciens de la Badische ont eu à résoudre, mais encore et surtout parce que l'exploitation de ce domaine doit conférer des avantages de toute espèce, capables de changer même la portée des choses.

Seulement, des pressions si énormes, si vous me permettez, Messieurs, d'employer à mon tour ce qualificatif ont effrayé

jusqu'ici tous ceux qui auraient pu penser à les utiliser. Les conditions dans lesquelles on devait les employer ici n'étaient d'ailleurs pas faites pour simplifier les choses, et la Badische Anilin elle-même aurait à cet égard découragé des gens très convaincus, puisqu'elle a toujours placé parmi ses principaux mérites, en travaillant à 200 atm., d'avoir su comprimer pour un pareil travail d'aussi énormes masses de gaz à d'aussi énormes pressions, et il faut bien reconnaître que ça été dans le monde industriel une vraie stupéfaction d'apprendre que l'on pouvait travailler dans de telles conditions.

Persuadé, pour ma part, du très grand intérêt d'aller beaucoup plus loin encore, et sachant au surplus comment des obstacles longtemps insurmontables s'effondrent un beau jour devant quelque ressource inattendue de l'arsenal de la science, je ne me suis pas laissé décourager par ces prémisses. Et, me demandant d'abord ce qu'il pouvait y avoir de fondé dans les craintes que l'on concevait à l'endroit de ces très hautes pressions, j'ai dû, à ma surprise, me répondre que, en vérité, je ne le voyais pas très bien!

Car la difficulté, ce n'est certainement pas le danger : question de température à part, on peut toujours mettre assez de métal — à moins qu'on n'atteigne aux parages des 10.000 atmosphères, et nous n'en sommes pas là — pour que les appareils résistent avec sécurité.

La vraie difficulté, c'est l'étanchéité des joints; mais, qu'on opère à 100 atmosphères ou à 1.000, c'est toujours l'étanchéité *absolue* qu'il faut réaliser et le joint à 1.000 atmosphères est plutôt *plus facile* à réaliser que le joint à 100 atmosphères, pour cette raison toute simple, qu'à égalité de gaz traités, il est *bien plus petit.*

Ainsi, cherchant à concevoir pourquoi les hyperpressions seraient d'un emploi si difficile, j'en suis venu, pour des raisons de simple bon sens, à me persuader qu'elles doivent être en réalité d'un emploi *plus facile !* L'expérience valait d'être tentée. Je m'y suis empressé et l'expérience a confirmé mes vues : j'ai montré, dès 1917, à MM. d'Arsonval, Le Chatelier et Blaise des appareils comportant de multiples joints, raccords et robinets qui étaient si étanches que, chargés de gaz à 1.000 atmosphères et immergés dans l'eau, pas une bulle de gaz ne s'en dégageait. Quant à la manœuvre de ces robinets, elle se faisait pourtant avec la plus grande facilité.

Mais avant d'utiliser les hyperpressions encore faut-il savoir les

produire. Ici encore, rien qui ne soit très surmontable. L'organe essentiel du compresseur à haute pression au point de vue de l'étanchéité, le cuir embouti, de par son principe même, fonctionne d'autant mieux que la pression est plus élevée, à la condition, bien entendu, que ses qualités de résistance et d'imperméabilité soient suffisantes. Or, j'ai constaté que, dans les dimensions étudiées jusqu'ici, il en est bien ainsi pour le moins jusqu'à 1.500 atmosphères.

Un hypercompresseur, comme vous le voyez d'après ce petit modèle, peut donc être en principe constitué par un simple piston plongeur — ici gros comme un crayon — pénétrant à travers un cuir embouti dans un cylindre épais. En dépit de ses dimensions minuscules, ce piston, par suite de la pression très grande des gaz qui l'alimentent peut refouler jusqu'à 5^{m3} par heure du mélange à la pression de 1.000 atm.

D'autre part, la figure que je vous projette montre la batterie de 2 hypercompresseurs que j'ai fait construire pour mes essais de la Grande-Paroisse. Le premier reçoit le mélange $N + H^3$ à la pression de 100 atm., le porte à 300 et le délivre au second, qui porte la pression à 1.000. Bien entendu, dans un appareil industriel, les 2 cylindres seront réunis sur un même bâti, mais il fallait faire vite et faciliter les essais.

Le plein débit de cette batterie est de 100 m^3 : h., comptés à la pression atmosphérique, et elle pourrait ainsi assurer la fabrication de 700 kgs d'ammoniaque par 24 heures, soit plus de 3 tonnes de sulfate d'ammoniaque par jour. C'est donc déjà bien plus que du laboratoire. J'ai actuellement en construction un groupe de 500 m^3 : h. et je ne pense pas avoir de difficulté ou de désillusion pour des puissances plus grandes.

Je pourrais vous dire, Messieurs, que le fonctionnement de ces appareils est parfaitement satisfaisant et régulier, tout à fait exempt de la moindre fuite. J'ai voulu faire mieux. En dépit de la guigne classique qui s'attache aux essais dès qu'on veut les répéter en public, c'est pour le faire fonctionner que j'ai amené ici ce petit hypercompresseur, qui est encore un appareil assez imparfait, mais qui vous donnera néanmoins une idée des résultats possibles. Il va pouvoir, je l'espère du moins, porter à 1.000 atm. le mélange $N + H^3$ contenu dans cette bouteille sous la pression de 150 atmosphères, et dont j'effectuerai la catalyse sous vos yeux.

J'espère que cette démonstration en fera plus que tout ce que je pourrais dire pour vaincre l'incrédulité qui a assez généralement

accueilli mes dires à ce sujet, et que tout de même on voudra bien conclure que s'il est possible de faire travailler les hyperpressions jusqu'en une salle de conférence, c'est que sans doute elles ne sont pas si difficiles à produire et à obtenir qu'on continue à l'affirmer.

Vous le voyez donc, Messieurs, cette élévation des pressions industrielles des 200 atm. jusqu'ici obtenues, jusqu'à 1.000 atm. n'a rien d'une complication qu'on craindrait bien à tort.

Voici donc établie la possibilité de fabriquer et d'utiliser sur une grande échelle les hyperpressions, et il n'est pas douteux qu'elles trouvent dans un avenir prochain nombre d'applications industrielles et scientifiques.

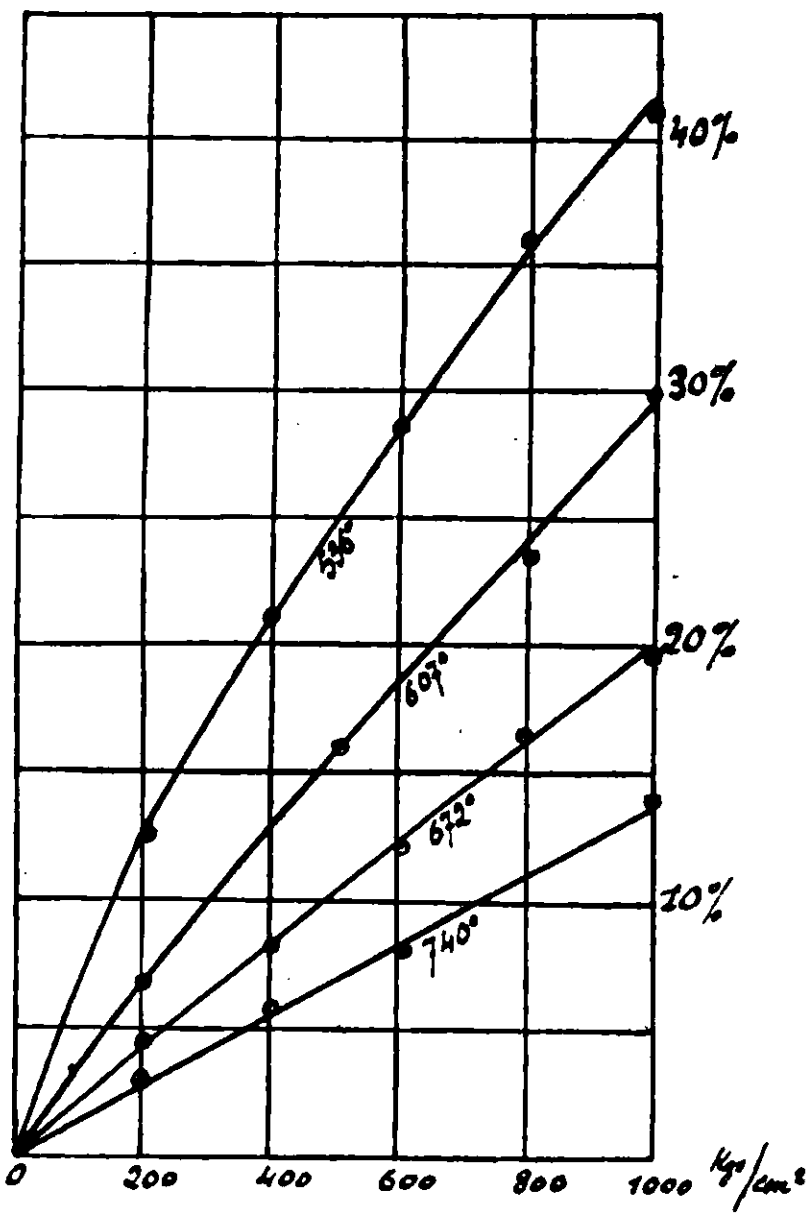
Reste à nous demander s'il est utile de s'en servir ici. C'est qu'en effet, l'évidence de la chose n'est pas de celles qui crèvent les yeux. Puisque 200 atm. suffisent à Haber pour arriver à combiner presque entièrement ses gaz, à quoi bon monter jusqu'à 1000 en dépensant nécessairement pour cela plus de travail?

Mais, d'abord, en dépit de ce qu'on se figure trop souvent, ce supplément d'énergie n'est pas bien grand. Les formules classiques nous apprennent que le travail de compression exothermique croit seulement comme le logarithme de la pression. Donc, s'il faut 2,3 pour comprimer une certaine masse de gaz à 200 atmosphères, il n'en coûte que 3 pour aller jusqu'à 1000, disons 3,5 pour tenir compte de la diminution de la compressibilité dans ces parages. Ainsi, les 800 atm. finales coûtent 2 fois moins que les 200 premières. Si des avantages importants apparaissent à la faveur de ce léger supplément, il sera donc largement racheté, d'autant plus qu'en pratique on pourra probablement employer des hyperpressions inférieures à 1000 atm.

Or, la première condition pour cela, c'est évidemment que l'équilibre chimique soit fortement amélioré.

A première vue, on pourrait craindre qu'il n'en soit pas ainsi. Dans le tableau de Haber, dès 200 atm., le manque de proportionnalité est très net : A 1 atm. nous avons 0,077 d'NH^3; à 200 atm. nous devrions avoir 15,4 0/0, et nous n'avons que 11,9. Or, si, aux raisons théoriques qui rendent compte de ce fait, s'ajoutait au delà de 200 atm. la diminution rapide de la compressibilité des gaz qui prend place à partir de ces pressions, on pourrait craindre que le jeu ne valût pas la chandelle d'envahir un domaine réservé jusqu'ici aux seuls artilleurs. Mais cette raison n'a pas à jouer; si cette incompressibilité s'accentue effectivement très vite au-

dessus de 200 atm. ce n'est toutefois qu'à la température ordinaire; aux températures de 500 ou 600° où s'accomplit la réaction, les gaz sont bien plus voisins de l'état parfait : ainsi, l'effet favorable de l'augmentation de pression peut-il se continuer bien plus loin qu'on pouvait peut-être croire.



Toutefois, il n'était pas prudent de s'en tenir sur ce point essentiel à de simples présomptions; dès que j'ai su comprimer à 1000 atm., je me suis empressé de constater directement les conditions de l'équilibre sous des pressions poussées jusqu'à cette valeur.

J'y ai réussi dès la fin de 1917 et le résultat que j'ai pu montrer à MM. d'Arsonval, Le Chatelier et Blaise, et Venniu était bien le

plus encourageant que je puisse souhaiter. Voici, en effet, comment se présentent les conditions de l'équilibre du mélange $N + H^3$ sous des pressions comprises entre 0 et 1000 atm. Sur ces courbes (p. 719), en abcisses sont les pressions en kg : cm², en ordonnées, les teneurs en ammoniaque à l'équilibre. Chaque courbe est relative à une température différente. On voit que ces courbes sont pour ainsi dire des droites (sauf celle relative à la température la plus basse), c'est-à-dire que l'avantage de la pression se tient presque proportionnel jusqu'aux parages des 1000 atm.

Alors qu'aux pressions employées en Allemagne on est limité à des teneurs inférieures à 13 0/0, on obtient à 1000 atm. plus de 40 0/0, correspondant à des facteurs de combinaison de 60 0/0. L'emploi d'un catalyseur convenable reste cependant indispensable, à défaut de quoi il ne se produit pas trace d'ammoniaque. D'autre part, et ça été jusqu'ici ma seule désillusion, on gagne sinon rien, du moins très peu sur les températures utilisables qui sont comprises entre 450 et 600 à 700°.

Pratiquement, avec un débit de 100 m³ par litre d'espace catalyseur et par heure, on peut atteindre une teneur en ammoniaque de 25 0/0 au lieu de 6 0/0, correspondant à une production de 6 gr. au lieu de 0,5 par gr. de catalyseur et par heure. Ces chiffres montrent avec quelle aisance la combinaison de l'hydrogène et de l'azote s'effectue à ces pressions et quelle importance peut atteindre la production de tubes catalyseurs de très petite dimension. Alors que sous 200 atm. la combinaison pratiquement complète des gaz réagissants exige leur passage répété un très grand nombre de fois à 5 ou 600° sur le catalyseur, suivi chaque fois d'une élimination à froid de l'ammoniaque formée, sous 1000 atm. 3 ou 4 passages peuvent suffire. De ce fait, le volume interne des appareils qui, à production égale, devrait déjà du seul fait de la pression être réduit au 1/5, — mais avec des parois 5 fois plus épaisses — tombe en conséquence bien au-dessous du rapport des pressions, soit à moins du dixième.

Mais comme, dans ce volume si réduit, une proportion bien plus grande des gaz se combine, il en résulte que le dégagement de chaleur par unité de volume devient formidable, 25 ou 50 fois plus grand. C'est là le fait essentiel, la grosse caractéristique de la synthèse sous hyperpressions et ce fait est à la fois un très gros avantage et la source de grosses difficultés : source de difficultés, d'abord, parce qu'il faut bien arriver à s'accommoder de ce dégagement de chaleur sans compromettre la solidité des appareils, ni

l'efficacité de la matière catalysante, ni les conditions de l'équilibre. A cet égard, ce sont des conditions toutes nouvelles que pose ce flot de chaleur qui se dégage, puisque jusque là on était aux prises précisément avec la difficulté contraire, celle de l'insuffisance de la chaleur de réaction. Cela vous fait concevoir que des solutions très spéciales doivent être envisagées pour y faire face. C'est là que j'ai dû faire porter le plus gros de mes efforts et ceux de mes collaborateurs, parmi lesquels je tiens à citer très chaleureusement le nom de M. Schideler et aussi celui de mon fidèle assistant M. Létang. Mais vous me permettrez de ne pas insister ici et de vous assurer seulement que dans la mesure — dans la petite mesure — des appareils réalisés jusqu'ici, car hélas! on ne va pas vite en industrie aujourd'hui, le problème a été résolu de façon très satisfaisante — en sorte que subsiste seulement de ce dégagement de chaleur énorme dans un petit volume le très gros avantage que je vous ai annoncé.

Cet avantage, c'est que l'*auto-réaction*, possible seulement dans la méthode allemande, avec des appareils énormes, est acquise ici pour des installations de très faible puissance, traitant par exemple 20 mètres cubes par heure du mélange. Ce fait entraine une conséquence très importante que je dirai tout à l'heure, mais je remarque tout de suite que cette réduction extrême des dimensions possibles a été une première et convaincante justification de l'utilité des hyperpressions : si j'avais dû, dans les conditions actuelles de notre industrie, réaliser un ensemble comme celui que la *Badische* elle-même n'a réussi à mettre au point qu'avec un concours dont je ne saurais me targuer pour ma part, celui de l'État, il est certain que je ne vous infligerais pas à l'heure actuelle l'épreuve plutôt indigeste qui va heureusement prendre fin.

D'ailleurs, tous les goûts sont dans la nature, et si la *Badische Anilin* met son point d'honneur dans la complexité et dans l'énormité des choses qu'elle a réalisées, j'aime mieux, et c'est mon ambition, mettre le mien un jour prochain dans la maniabilité et dans la simplicité de mes engins. Ce sera, je crois, plus français.

Outre cette facilité de l'auto-réaction, de multiples avantages résultent de l'emploi des hyperpressions. Je ne vous en signalerai que deux. On a vu que la teneur en NH^3 croit à peu près proportionnellement à la pression. Donc, la pression partielle de l'ammoniaque dans le mélange après passage sur le catalyseur croit à peu près comme le *carré de la pression*. Elle est de *250* atm. dans le mélange à 25 0/0 sous 1000 atm.; elle est au plus de

12 atm. dans le mélange à 6 0/0 sous 200 atm. obtenu par la Badische.

Or, la tension maximum de l'ammoniaque à froid, c'est-à-dire la tension jusqu'à laquelle il est possible de dépouiller le mélange de son ammoniaque en le refroidissant à cette température, est comme on sait de 7 à 8 atm. Négligeable devant mes 250 atm. elle est très importante devant les 12 atm. de la Badische. Aussi dans mon cas, suffit-il de faire passer les gaz chargés d'NH^3 dans un serpentin plongé dans l'eau à la température ordinaire pour liquéfier pratiquement toute l'ammoniaque, tandis que cette solution est interdite aux Allemands, puisque sur 12 il resterait 8 non condensé.

Aussi, à défaut d'un refroidissement à — 50 ou 60° trop coûteux, doivent-ils injecter de l'eau sous pression pour enlever l'NH^3 à chaque cycle; cela coûte beaucoup d'énergie, des appareils compliqués, et cela livre l'ammoniaque sous forme de dissolution dont on est obligé dans beaucoup de cas de la dégager par distillation.

Avec cette extraction si simple de l'ammoniaque par simple liquéfaction dans l'eau, le dispositif général de la catalyse dans mon procédé est en principe le suivant, dont l'appareil que vous avez sous les yeux vous donne un commencement d'ébauche. Les gaz hypercomprimés, purifiés dans les conditions éminemment favorables que confère l'hypercompression elle-même, passent dans un premier catalyseur, puis dans un serpentin où l'ammoniaque se liquéfie, puis dans un séparateur de liquide d'où l'ammoniaque est extraite périodiquement ou d'une façon continue. De leur côté, les gaz résiduels passent sur un second catalyseur, dans un second séparateur, et ainsi de suite. Mais la suite n'est pas longue, elle se borne à 3 ou 4 appareils en série *que le gaz traverse, bien entendu, à la faveur de sa seule pression initiale.*

Dans les conditions instituées par la Badische, il faudrait au moins 15 catalyseurs successifs, suivis *chacun* d'autant d'éliminations d'NH^3 par l'eau injectée sous pression. Vous comprenez que ce n'est pas pratique, et en pratique, on est conduit à faire circuler les gaz indéfiniment en circuit fermé sur le même catalyseur en rajoutant chaque fois des gaz frais pour remplacer ceux combinés. Mais pour obtenir cette circulation en cycle fermé, il faut évidemment regagner à chaque cycle dans les gaz toute la perte de charge qu'ils ont dû y subir, d'où la nécessité d'une *recompression* qui est une nouvelle complication inconnue dans mon cas

et qui de plus perd encore une bonne partie de l'écart d'énergie théorique entre les deux procédés.

En ajoutant à ceux-là d'autres avantages techniques sur lesquels je n'insisterai pas ici, on arrive à conclure, qu'autant qu'il est possible de le pronostiquer dans l'état actuel des choses, l'emploi des hyperpressions permettra de réaliser, toutes choses égales, une légère économie de consommation d'énergie, une grosse économie de frais de première installation et de main-d'œuvre.

Mais au-dessus de tout cela je voudrais, Messieurs, pour finir, vous signaler quelles possibilités toutes nouvelles j'ai vu se dégager pour cette nouvelle industrie des considérations que je viens de développer. Je vous ai fait remarquer combien précieuse est l'auto-réaction, surtout lorsque, comme dans les conditions réalisées en Allemagne on doit plus de 10 fois, pour obtenir une combinaison suffisante, échauffer les gaz à 600° pour les refroidir ensuite à la température ambiante. Mais justement par suite de ces conditions précaires, cette auto-réaction semble ne pouvoir être atteinte que dans des appareils très gros, dans lesquels les pertes de chaleur peuvent être réduites au minimum.

C'est là sans doute une des raisons pour lesquelles le type des installations de la méthode allemande est cette puissante usine d'Oppau dont je vous ai parlé et, plus puissante encore, cotte usine de Mersebourg actuellement en fonctionnement partiel, qui complètera avec la première le chiffre éloquent de 1.000 tonnes d'ammoniaque par jour !

Avec les hyperpressions, plus d'obligations de cette sorte. Au lieu d'insuffisance de chaleur, je l'ai dit, c'est la pléthore, et l'auto-réaction est assurée sans effort par des appareils aussi petits qu'on peut le désirer.

Et vous voyez alors la conséquence :

Au lieu d'être limité à des usines puissantes, dans lesquelles l'hydrogène doit être produit de toutes pièces, spécialement pour les besoins de la synthèse, dans des appareils coûteux et à un prix nécessairement assez élevé, il devient possible d'installer cette synthèse à tout endroit où de l'hydrogène peut être obtenu à bon compte, même en petites quantités, par exemple, par électrolyse de l'eau ou mieux encore comme sous-produit : fabrication des chlorates, de la soude, du chlore, fermentations spéciales, etc...

Or, il est bien certain que ceci est un point capital.

Il est évident, en effet, que ce problème de la fixation de l'*azote*

est en réalité, un problème d'*hydrogène*, puisque, à côté de *1* d'azote, qui coûte si peu grâce aux procédés de liquéfaction de l'air, il faut *3* d'hydrogène coûteux. Si on peut obtenir cet hydrogène comme sous-produit gratuit ou presque, et si de plus on peut l'utiliser grâce aux hyperpressions, il est certain que les conditions économiques de la fixation de l'azote s'en trouveront bouleversées.

A cet égard, peu content des méthodes actuelles de production de l'hydrogène, j'ai combiné une méthode générale de production sur laquelle je vous demande de ne pas insister puisque mes appareils d'essai en grand vont seulement être mis en route, mais qui, d'après mes essais de laboratoire et de demi-grand, doit permettre d'obtenir aisément l'hydrogène de tout mélange gazeux qui le renferme en proportion suffisante. Un de ces mélange est le gaz d'eau, mais un autre est le gaz de ville et, bien plus important encore, le *gaz de fours à coke*, actuellement perdu en immenses quantités ou très mal utilisé — ce qui est à proprement parler scandaleux en un temps où la disette du charbon est parmi les plus graves des problèmes mondiaux — lequel gaz des fours à coke va pouvoir ainsi recevoir une utilisation inattendue.

Une cokerie très ordinaire, produisant 300 tonnes de coke par jour, fournit environ 100.000 m³ de gaz tenant 45 0/0 d'hydrogène : plus de 30.000 m³ de celui-ci pourront être extraits et permettront de fixer plus de 10 tonnes d'azote par jour, dont la valeur sera voisine de celle du coke lui-même, tandis que le méthane et les autres gaz séparés de l'hydrogène, utilisés plus rationnellement, pourront suffire aux emplois actuels.

Ainsi, au point de vue français, l'industrie de l'ammoniaque synthétique pourra prendre pied dans notre pays, qui par sa pauvreté en charbon, y paraissait assez mal désignée. Et si maintenant nous nous plaçons au point de vue général, une conception nous apparaît, bien éloignée de celle que les ingénieurs allemands nous avaient fait envisager jusqu'ici. Cette conception, cette certitude pourrais-je dire, c'est que l'ammoniaque sera un jour prochain un sous-produit de la métallurgie. Et comme la soude elle même, je vous l'ai dit tout à l'heure doit devenir à son tour un sous-produit de l'ammoniaque, on voit, si mes espoirs sont justifiés, quelle liaison susceptible de conséquences gigantesques va pouvoir s'opérer, grâce aux hyperpressions, entre 3 des branches les plus formidables de l'activité humaine.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 JUILLET 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. POURQUERY, 54, rue Lamartine, Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. Paul JARMON, docteur en pharmacie, licencié ès sciences, ingénieur chimiste, chef des travaux à la Faculté des Sciences de Toulouse ;

Mlle Jeanne REY, licenciée ès sciences, professeur au Lycée de jeunes filles, à Besançon ;

Mlle Jeanne BONNEFOY, licenciée ès sciences, 40, rue Charles-Nodier, à Besançon ;

M. Olivier DORUIER, rue Champrond, à Besançon ;

M. Paul JOB, maître de conférences de chimie physique à la Faculté des Sciences, Institut de chimie, 67, rue Pasteur, à Lyon.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Nicolas YAMAKIS, licencié ès sciences, 9, rue Galilée, Paris 16e, présenté par MM. TRÉFOUEL et BLONDEAU ;

M. NORMAND, ancien élève de l'École Polytechnique, chimiste à la Société des matières colorantes de Saint-Denis, présenté par MM. JOLIBOIS et WAHL ;

M. Georges CRUT, pharmacien de 1re classe, licencié ès sciences physique, 133, boulevard Brune, à Paris, présenté par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Kueny, professeur à la Faculté de pharmacie de Strasbourg, présenté par MM. Haller et P.-Th. Muller ;

M. Robert Loisse de Soisel, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste, à Grasse, présenté par MM. C. Poulenc et Chenal.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Notes ptéridologiques. — En Alsace, de M. le prince Bonaparte.

The Chemists Year Book, de MM. F. W. Atack et L. Whinyates.

Vingt-quatre fascicules de projets de Spécifications et Standards, publiés à fins d'enquête par la Commission permanente de Standardisation du Ministère du Commerce, de l'Industrie, des Postes et des Télégraphes.

MM. Mailhe et de Godon ayant demandé l'ouverture du pli cacheté n° 223, déposé par eux le 28 février 1918, ce pli est ouvert en séance. Il contient un mémoire intitulé : *Nouvelle synthèse de l'acide cyanhydrique par catalyse*. Ce mémoire sera publié dans le *Bulletin*.

M. le Président fait part d'un appel adressé par M. de Forcrand, président de la Section de Chimie de l'Association française pour l'avancement des Sciences, en vue du prochain Congrès de cette Association qui aura lieu à Strasbourg, au mois de juillet 1920.

Sur le sulfure d'éthylène C^2H^4S.

On sait que les éthers sulfocyaniques sont transformés en éthers sulfhydriques neutres par les sulfures neutres alcalins, par suite de l'échange de deux -SCN contre >S. En voulant appliquer cette réaction au chlorosulfocyanate d'éthylène $CNS.CH^2.CH^2Cl$, ce qui aurait dû donner $S(CH^2.CH^2Cl)^2$, M. Delépine a obtenu le sulfure d'éthylène $\underset{\diagdown\diagup}{CH^2\text{-}CH^2}$ (S), correspondant à l'oxyde connu depuis longtemps. Au contraire, le sulfure n'avait jamais été préparé et les opinions émises jusqu'ici étaient que les noyaux à trois chaînons, dont un de soufre, ne pouvaient exister. Ces opinions n'ont plus de valeur.

M. Delépine décrit le sulfure d'éthylène et en expose les pro-

priétés saillantes : polymérisation, oxydation, combinaison avec CH^3I, précipitation par quelques sels métalliques.

Sur les iodamidines.

MM. Bougault et Robin, en faisant agir l'iode et les alcalis sur les amidines, ont obtenu des corps cristallisés auxquels l'analyse assigne la composition de dérivés de substitution monoiodés des amidines.

Ces corps présentent la curieuse propriété de se comporter comme des dérivés hypoiodeux. Les auteurs proposent le nom d'*iodamidines*.

Sur l'hydrogénation catalytique des nitriles.
Mécanisme de la formation des amines secondaires et tertiaires.

M. G. Mononac expose le résultat de ses recherches sur la réduction des nitriles par l'hydrogène, en présence de nickel, en milieu liquide et exempt d'eau, et à température peu élevée (temp. ambiante). Le benzonitrile, l'orthotolunitrile, le paratolunitrile ont fourni, à côté de l'amine correspondante, la benzalbenzylamine, la 1.1-diméthylbenzalbenzylamine (Eb. 170-171° sous 5 mm.), la 4.4-diméthylbenzalbenzylamine (Eb. 160° sous $3^{mm},5$, fus. 83-84°). L'auteur montre que ces différents produits résultent de l'hydrogénation des produits de condensation de l'imine ($RCH = NH$) tout d'abord formée et met en évidence le mécanisme de la formation des amines secondaires dans ces réactions.

En faisant un rapprochement entre ses expériences et celles de MM. Sabatier et Senderens il établit, en outre, que la formation en quantité prépondérante de l'amine secondaire observée par ces savants est due à un mécanisme analogue, c'est-à-dire à une hydrogénation fractionnée du nitrile avec production intermédiaire d'imine. L'imine, sous l'influence de la température élevée qui règne dans le tube, se condense immédiatement avec élimination de gaz ammoniac, le produit de condensation par hydrogénation ultérieure conduit à l'amine secondaire et même à l'amine tertiaire.

La production d'amines secondaires et tertiaires dans un certain nombre de réactions peut être expliquée également par un mécanisme semblable : par exemple, dans la réaction de Leuckart (action du formiate d'ammonium sur les aldéhydes et les cétones).

Sur la synthèse de l'ammoniac par catalyse sous pression.

M. Guichard, en son nom et au nom de ses collaborateurs, MM. Vavon, Cornec, Cantagrel, Stévenson, Apard, Bourdiol, offre à la Société, pour la bibliothèque, un travail sur la synthèse de l'ammoniac publié par les soins de la Société d'encouragement pour l'Industrie Nationale.

Cette étude comparative d'un grand nombre de catalyseurs montre l'importance de la nature des substances employées, de leur préparation, de leur traitement thermique.

Ainsi que M. Le Chatelier l'a indiqué dès 1901, toute tentative de réalisation de la synthèse de l'ammoniac dépend de deux moyens d'action essentiels : la pression et la catalyse. Tout progrès sérieux dans la catalyse permettra d'accroître le débit des appareils, donc les rendements horaires, sans aucune dépense. Ce qui fait penser que dans quelques années, de divers côtés, des résultats économiques seront obtenus à l'aide de pressions moyennes, de l'ordre de 500 atmosphères, en utilisant les meilleurs catalyseurs.

Sur la catalyse.

M. Guichard montre que d'ordinaire les études relatives à la catalyse se développent dans le sens de la recherche empirique des catalyseurs propres à chaque réaction. La prévision est actuellement inexistante dans ces recherches.

Il serait utile, pour arriver à la connaissance approfondie du phénomène de catalyse, de rechercher les facteurs indépendants qui interviennent dans la détermination des vitesses de réaction, d'apprendre à les mesurer, enfin de déterminer leur influence individuelle sur le phénomène total.

Le programme d'une telle étude ne semble pas impossible à tracer même dans le cas complexe de la catalyse hétérogène. Les principaux chapitres seraient : variation dans la grandeur ou la nature de la surface des solides, sous l'influence de la température ou de diverses substances ; influence de la courbure des surfaces; recherche des combinaisons intermédiaires susceptibles d'intervenir, en se plaçant dans les conditions où elles peuvent être stabilisées. Adsorbtion des gaz et vapeurs par les solides; solubi-

lité des gaz dans les solides ; vitesses de diffusion des gaz dans les solides.

Trop peu d'efforts se sont jusqu'ici groupés autour des recherches relatives aux vitesses de réaction. C'est un domaine qu'il est urgent d'explorer tant par la voie théorique que par la voie expérimentale.

SÉANCE DU VENDREDI 23 JUILLET 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Nicolas YAMAKIS, licencié ès sciences, 9, rue Galilée, Paris, 16e.

M. NORMAND, ancien élève de l'École Polytechnique, chimiste à la Société des matières colorantes de Saint-Denis.

M. Georges CRUET, pharmacien de 1re classe, licencié ès sciences physiques, 133, boulevard Brune, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. KUENY, professeur à la Faculté de pharmacie de Strasbourg.

M. Robert LOISSE DE SOISEL, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste, à Grasse.

Est proposé pour être membre résidant :

M. René MONIMART, docteur en pharmacie, directeur de la pharmacie des Lombards, 50, rue des Lombards, à Paris, présenté par MM. ROGIER et VALEUR.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les colloïdes métalliques, propriétés et préparations, de P. Bary.

Chimie générale et industrielle, de E. Molinari ; *traduction* de J.-A. Montpellier.

Les colloïdes, de J. Duclaux.

Contribution à l'étude de la monochlorurée, thèse pour le doctorat ès sciences physiques, de A. Detœuf.

Recherches sur les termes élevés de la série grasse saturée, thèse pour le doctorat ès sciences physiques, de A. Gascard.

A treatise on plague, de Rajvaid sri Bamandasji Kaviraj.

The propagation of Earthquake Waves through the Substance of the Earth, de Cargill G. Knott.

The Gyrostatic Compass, de Sidney G. Brown.

The thermionic valve in wireless telegraphy and telephony, de J. A. Fleming.

Sur quelques transpositions rétropinacoliques.

Au nom de Mlle Levy, M. Tiffeneau communique les résultats suivants concernant les transpositions rétropinacoliques.

Le phénylméthyl-2.2-phényl-1-propanol-1 se déshydrate par simple distillation en donnant un carbure styrolénique avec migration phénylique :

$$C^6H^5\text{-}C(CH^3)^2\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5 \rightarrow (CH^3)^2\text{-}C{=}C(C^6H^5)^2$$

Le triphényl-1.2.2-propanol-1 se déshydrate de même :

$$(C^6H^5)^2\text{-}C(CH^3)\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-}C(CH^3){=}C(C^6H^5)^2$$

Ces exemples confirment, une fois de plus, que la transposition rétropinacolique, chez les alcools secondaires, s'effectue sans triméthylénisation et que, de plus, le phényle émigre de préférence au méthyle.

La position de la double liaison, à condition qu'il n'y ait pas eu déplacement au cours de la réaction, montre que l'élimination d'eau n'a pas lieu entre l'oxhydrile et un hydrogène du méthyle voisin. Très vraisemblablement l'élimination d'eau s'effectue par dissociation éthylidénique c'est-à-dire par départ de H^2O sur le carbone porteur de la fonction alcool secondaire.

Sur quelques transpositions moléculaires.

M. A. Haller rappelle qu'au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne il a entrepris avec divers collaborateurs l'étude des produits de déshydratation d'un certain nombre d'alcools arborescents provenant soit de la réduction d'amides, soit de l'hydrogénation de cétones arborescentes, soit enfin d'alcools tertiaires obtenus en faisant agir des combinaisons organomagnésieanes sur ces mêmes cétones.

Avec M. Bauer (1) il a montré que l'alcool $C^6H^5.C\begin{cases}CH^3\\CH^2OH\\CH^3\end{cases}$ préparé par réduction de l'amide $C^6H^5.C\begin{cases}CH^3\\CONH^2\\CH^3\end{cases}$, fournit avec le chlorure de thionyle du diméthylstyrolène $C^6H^5.C\begin{cases}CH^3\\CH.CH^3\end{cases}$ et un produit chloré qui par l'acétate d'argent donne l'acétate d'un alcool qui diffère de l'alcool primitif. Cette étude se poursuit au laboratoire sur quelques homologues supérieurs, notamment sur l'alcool phényldiéthyléthylique ainsi que sur les alcools du type $C^6H^5CH^2C\begin{cases}R\\CH^2OH\\R\end{cases}$.

Avec Mme Ramart, il a élucidé la constitution du carbure obtenu par déshydratation de l'alcool $C^6H^5.CHOH\text{-}C\begin{cases}CH^5\\CH^3\\CH^3\end{cases}$ au moyen de la terre d'infusoire vers 279-280°. Ce carbure n'est autre que le triméthylphényléthylène distillant entre 188-190° à la pression ordinaire et se trouvant être identique au carbure isolé par MM. Blaise et Courtot (2), parmi les produits de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide diméthylphénylvinylacétique et auquel les auteurs assignent le point d'ébullition 189°. Oxydé, ce carbure se scinde en acétophénone et acétone. Il ne peut donc avoir d'autre constitution que celle représentée par la formule :

$$\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

Sont à l'étude pour le moment les carbures provenant de la déshydratation des alcools secondaires $C^6H^5.CHOH.C\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$ et $C^6H^5.CHOH.C\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\\CH^3\end{cases}$.

Mme Ramart (8) a enfin étudié dans sa thèse les carbures provenant de la déshydratation des alcools tertiaires $C^6H^5.\underset{\underset{R}{|}}{COH}\text{-}C\begin{cases}R_1\\R_2\\R_3\end{cases}$

(1) A. Haller et Ed. Bauer, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 1581.
(2) Blaise et Courtot, *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. 25, p. 587.
(3) Mme Ramart-Lucas, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 30, p. 349-432.

et a constaté que lorsque R est représenté par un radical aliphatique la réaction est normale et qu'il se forme un carbure $C^6H^5-\underset{\underset{R-1}{\|}}{C}-C\begin{cases}R_1\\R_2\\R_3\end{cases}$. Lorsque R est représenté par le phényle il se produit une transposition moléculaire dont le sens n'est pas encore élucidé, mais dont l'étude sera reprise incessamment par Mme Ramart.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 7 JUILLET 1920.

Présidence de M. DERRIEN, *président.*

M. M. GODCHOT communique le résultat de ses travaux sur l'oxydation des houilles. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin* de la Société chimique.

M. L. GAY fait part de ses travaux sur la distillation et la rectification :

Dans une première communication, nous avons étudié, en nous basant sur notre Théorie thermique, le fonctionnement d'une colonne *parfaite* de distillation et de rectification et nous avons donné une première solution approchée du problème, en négligeant, en première approximation, les variations des chaleurs latentes de vaporisation avec la température ainsi que les chaleurs spécifiques des liquides et leurs chaleurs de mélange.

Si nous tenons compte de ces quantités, la relation approchée précédemment établie :

$$L_A a + L_B b = Q_1 \tag{1}$$

devient :

$$L_A a + L_B b - (C_A A + C_B B)T + (A + B)\varphi = \Sigma Q \tag{2}$$

L_A et L_B chaleurs *latentes* de vaporisation des constituants à leurs températures d'ébullition, L_A et L_B chaleurs *totales* de vaporisation des mêmes constituants, C_A et C_B chaleurs spécifiques de ces constituants à l'état liquide, a et b masses horaires des constituants qui traversent, à l'état de vapeur, la section droite considérée de l'appareil, A et B masses horaires de ces constituants

qui traversent la même section droite à l'état liquide, T température de ce liquide, φ chaleur de mélange d'un kilogr. de ce liquide à partir des constituants pris à la température T.

Q_1 quantité horaire de chaleur envoyée dans le bas de l'appareil, ΣQ somme algébrique des quantités de chaleur qui pénètrent ou qui sont évacuées par le bas de l'appareil (si l'on considère la colonne de distillation) ou bien somme des quantités de chaleur évacuées par le haut de l'appareil (si l'on considère la colonne de rectification).

Les autres relations établies dans notre première communication sont respectées.

Alors les calculs des compositions des phases qui traversent une même section droite de l'appareil, ainsi que celui du minimum de l'intensité du chauffage compatible avec le fonctionnement de l'appareil restent les mêmes, si ce n'est que la relation 2 y doit être substituée à la relation 1.

Nous avons appliqué ces formules au cas de la distillation et de la rectification d'un alcool aqueux *quelconque* à séparer en alcool à 95° d'une part et eau pratiquement pure d'autre part.

Nous retrouvons *sensiblement* les résultats obtenus dans notre solution approchée : pour tout alcool dont le degré alcoolique est compris entre 16 et 88° le minimum de l'intensité de chauffage est de 765.000 calories pour 1.000 kilog. d'alcool à 95° extraits (solution approchée 720.000 calories).

Nous avons, d'autre part, établi un double barème permettant de résoudre rapidement le problème quelle que soit la teneur de l'alcool initial.

De ce barème nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Pour tout alcool supérieur à 10° le minimum *pratique* (1) de l'intensité de chauffage reste sensiblement constant (il varie de 1.000.000 à 900.000 calories par 1.000 kilog. d'alcool à 95° extraits).

Alors la longueur de la colonne de distillation dépend du degré alcoolique du liquide initial : 25 compartiments pour 10°, 7 vers 50°, 11 à 88°.

D'où ce résultat qui semble paradoxal qu'*entre 10° et 50° la colonne de distillation est d'autant plus courte que l'alcool initial est de plus haut degré.*

Pour les alcools à moins de 10° le minimum *pratique* (2) de

(1) Tel que la colonne do *rectification* ne comporte, théoriquement, que 25 compartiments.

(2) Tel que la colonne de *distillation* ne comporte, théoriquement, que 25 compartiments.

l'intensité du chauffage, rapportée à 1.000 kilog. d'alcool à 95° extraits, croît rapidement quand le degré alcoolique diminue.

D'autre part, on obtient ce résultat qui semble lui aussi paradoxal que *la colonne de rectification est d'autant plus longue que l'alcool initial est de plus haut degré.*

Naturellement, notre barème n'est pas applicable, directement, de façon quantitave, dans la pratique industrielle, *les plateaux n'étant pas parfaits*; mais le constructeur peut établir expérimentalement le *coefficient d'efficacité* de ses plateaux, c'est-à-dire le quotient entre le nombre de plateaux calculé théoriquement et le nombre de ses plateaux réellement nécessaires. Ce coefficient, une fois déterminé, permettra de calculer, *a priori*, à l'aide de notre barème, le nombre de plateaux réellement nécessaire dans les divers cas. Actuellement ce coefficient est voisin de 0,5 offrant donc une large marge pour les perfectionnements ultérieurs.

M. Canals indique le moyen de séparer le calcium et le magnésium du fer et de l'aluminium. Une note détaillée paraîtra au *Bulletin*.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 14 MAI 1920.

Présidence de M. P.-Th. Muller.

Mlle E. Gleditsch, maître de conférences à l'Université de Christiania, est venue faire à la Section de Strasbourg une conférence sur l'âge des minéraux d'après la théorie de la radioactivité; son exposé clair et précis a été particulièrement apprécié de l'auditoire.

SÉANCE DU 1er JUIN 1920.

Présidence de M. P.-Th. Muller.

M. P. de Chambrier, directeur général des mines de Pechelbronn, dans une conférence très documentée, a entretenu la Section chimique de la question si intéressante de l'Industrie pétrolifère en Alsace.

SÉANCE DU 6 JUIN 1920.

Présidence de M. H. GAULT.

M. FOURNEAU, membre de l'Académie de médecine, directeur du Laboratoire de chimiothérapie de l'Institut Pasteur, a bien voulu faire à la Section de Strasbourg une conférence sur l'adrénaline et ses dérivés, faisant suite à une conférence donnée la veille sur la chimie et chimiothérapie de l'arsenic. Ces deux leçons magistrales, auxquelles assistaient un grand nombre de chimistes et de membres des Facultés de médecine et de pharmacie, ont vivement intéressé l'assemblée.

MM. VOLMAR et DUFRAISSE décrivent un appareil permettant d'utiliser, en vue de réactions photochimiques, l'énergie lumineuse émise par une lampe à incandescence. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin de la Société chimique.*

M. VOLMAR communique le résultat de ses recherches sur la chloruration photochimique du sulfate de méthyle, en vue de la préparation des sulfates de méthyle chlorés. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin de la Société chimique.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 83. — Sur l'oxydation des houilles
par **M. Marcel GODCHOT.**

(16.7.1920).

I. Dans ces dernières années, nombreux sont les chimistes qui ont entrepris des recherches en vue d'apporter quelques faits nouveaux pouvant servir à établir la constitution des houilles, et il semble admis aujourd'hui que la houille renferme trois constituants qui sont des composés ligno-cellulosiques, des protéines et des résines (1). On sait également que la pyridine ne dissout que les constituants résineux.

(1) JONES et WHELER. *Chem. Soc.*, t. 107, p. 1318.

D'autre part, les travaux de MM. Fayol (1), Mahler (2), Boudouard (3), Charpy et Godchot (4), ont montré qu'une houille s'oxyde lentement à troid, plus rapidement à 100°, en augmentant de poids et en perdant en outre la propriété de se cokéfier. Les recherches de M. Boudouard lui ont permis d'attribuer vraisemblablement le pouvoir cokéfiant d'un charbon à une substance, ou à un groupe de substances capables de s'oxyder pour se transformer en produits humiques, solubles dans la potasse en donnant une solution brune. Mais, suivant certaines théories récentes, cette oxydation ne se produirait que grâce à l'action de bactéries spéciales qui amorceraient la réaction (5). La présente note a pour but de faire connaître certains faits pouvant, dans une certaine mesure, apporter quelques éclaircissements dans le mécanisme encore peu connu de l'oxydation des houilles.

II. La houille ayant servi de matière première pour ces recherches, provenait des mines de Blanzy « puits des Alouettes ». Je tiens à exprimer ici tous mes plus vifs remerciements à M. Moreau, ingénieur aux mines de Blanzy, et à son chef de laboratoire, M. Cottin, pour les précieux services qu'ils m'ont rendus au cours de ces recherches. Cette houille renfermait 37,40 0/0 de matières volatile, 58,60 0/0 de carbone fixe et 4 0/0 de cendres. Abstraction faite des cendres, elle a donné à l'analyse les chiffres suivants: C 0/0 83,59 ; H 0/0 5,78 ; 0 + N 0/0 10,67. Abandonnée dans une étuve réglée à 100°, elle s'oxyde peu à peu et, au bout d'un mois, l'augmentation de poids était égale à 3,15 0/0. Epuisée par la pyridine bouillante, en suivant les précieuses indications données récemment par M. Wahl (6), la houille primitive fournit un extrait pyridique sous forme d'une poudre brune et amorphe ; 100 gr. de houille donnent 22gr,63 d'extrait, et ce dernier, analysé, présentait la composition suivante : C 0/0 83,45 ; H 0/0 5,84 ; 0 + N 0/0 10,51. Si on compare cette composition avec celle indiquée plus haut pour le charbon, on constate que la houille et l'extrait qui en provient possèdent une composition sensiblement identique. Ce fait assez curieux avait déjà été signalé par M. Wahl et par MM. Parr et Hadley (7).

Enfin, la houille, dépouillée de son extrait, ne se cokéfie plus,

(1) *Bull. Ind. minérale*, 1873.
(2) *Bull. Soc. d'Enc. à l'Ind. nationale*, 1892, p. 319.
(3) *Bull. Soc. chim.*, (4), t. 5, p. 365.
(4) *C. R.*, t. 163, p. 745.
(5) Stoklasa, Ernest, Chodensky. *Zeit. physik. Ch.*, t. 50, p. 303.
(6) *Bull. Soc. chim.*, (4), t. 31, p. 76.
(7) *Soc. chim. Ind.*, 1915, p. 213.

mais en la remélangeant avec l'extrait de façon à reconstituer la houille primitive, cette dernière redonne bien, par chauffage, un coke aggloméré, pareil à celui du charbon naturel.

III. Etant en possession d'une certaine quantité de houille dépouillée de son extrait et d'extrait, nous avons abandonné pendant un mois, et séparément, ces deux produits dans une étuve chauffée à 100° et nous avons constaté qu'ils subissaient tous les deux une augmentation de poids ; la houille, dépouillée de son extrait avait augmenté de 1,99 0/0 et l'extrait de 1,22 0/0.

La même expérience portant sur la houille, reconstituée par mélange en proportions convenables de charbon privé de l'extrait avec l'extrait qui en provient, nous a montré que cette houille reconstituée subissait également une augmentation de poids qui s'est élevée à 3,20 0/0, c'est-à-dire une augmentation sensiblement identique à celle sigualée plus haut pour la houille naturelle.

Ces trois produits oxydés provenant respectivement de la houille reconstituée, de la houille dépouillée de son extrait et de l'extrait, donnent avec la potasse une coloration brune.

IV. De l'ensemble de ces faits, on peut tout d'abord conclure qu'il est difficile d'admettre que le phénomène de l'oxydation des houilles résulte d'une action microbienne, provenant de bactéries préexistant dans la houille, car il est probable que la pyridine aurait joué vis-à-vis de ces dernières le rôle d'un antiseptique. Il semble en outre que la pyridine a scindé la houille en deux parties oxydables séparément, mais inégalement, l'une jouant peut-être le rôle de transporteur d'oxygène vis-à-vis de l'autre, car la houille naturelle et la houille reconstituée s'oxydent plus vite et en plus grande proportion que chacune de ces deux parties prises séparément.

Quoiqu'il en soit, il apparait une fois de plus que l'oxydation des houilles constitue un phénomène assez complexe, sur l'interprétation duquel il faut se garder de conclure d'une façon définitive.

(Faculté des sciences de Montpellier.)

N° 84. — Nouvelle synthèse de l'acide cyanhydrique par catalyse, par MM. Alph. MAILHE et F. de GODON (1).

(28.2.1918)

Les nombreuses synthèses de l'acide cyanhydrique ou du cyanure d'ammonium, effectuées jusqu'à ce jour, sont basées sur l'emploi d'une très haute température.

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 223, déposé le 28 février 1918.

En soumettant à l'action de l'effluve électrique un mélange d'acétylène et d'azote, Berthelot a obtenu de l'acide cyanhydrique :

$$C^2H^2 + N^2 = 2CNH$$

Le chloroforme, réagissant sur le gaz ammoniac, fournirait au rouge de l'acide cyanhydrique :

$$HCCl^3 + NH^3 = 3HCl + CNH$$

En faisant passer du gaz ammoniac sec dans un tube de verre rempli de fragments de charbon et chauffé au rouge, Kuhlmann a obtenu du cyanure d'ammonium (*Ann. Chem.*, t. **38**, p. 62). Lance a formé ce sel par action d'un mélange de gaz ammoniac, d'hydrogène et d'azote, sur du charbon chauffé à 1100°.

En soumettant à l'action de la décharge obscure un mélange d'azote et de méthane, Figuier a obtenu du cyanure d'ammonium (*C. R.*, t. **102**, p. 694, 1886).

$$CH^4 + N^2 = CNNH^4$$

Enfin, on trouve cité dans le dictionnaire de Wurtz, une réaction de formation de ce cyanure, qui consiste à chauffer au rouge un mélange d'oxyde de carbone et d'ammoniac :

$$CO + 2NH^3 = H^2O + CNNH^4$$

Nous avons été amenés, à la suite d'études faites sur l'action catalytique de l'oxyde de carbone sur les amines, à envisager la possibilité d'effectuer la synthèse de l'acide cyanhydrique ou de son sel d'ammonium, en faisant réagir l'oxyde de carbone sur l'ammoniac, en présence d'oxydes métalliques déshydratants. Parmi ces derniers nous avons essayé l'alumine, l'oxyde de thorium et l'oxyde de zirconium.

Lorsqu'on dirige sur de l'alumine chauffée à des températures comprises entre 400° et 420°, un mélange d'oxyde de carbone et de gaz ammoniac, on obtient une réaction faible. Elle devient plus importante dès 450° et à 550° elle augmente en intensité.

La zircone s'est comportée comme ayant une activité un peu plus grande que l'alumine, mais cependant un peu moindre que la thorine. Avec cette dernière la réaction de formation du cyanure commence nettement dès la température de 400°. Nous avons dès lors essayé d'effectuer un rendement quantitatif en partant d'un volume déterminé d'oxyde de carbone, préparé par décomposition catalytique de l'acide formique sur l'oxyde de tungstène. Ce gaz contient toujours un peu d'anhydride carbonique. Nous l'avons

purifié, avant de le faire réagir sur le gaz ammoniac, en le faisant barboter dans trois flacons contenant de la soude. Ce gaz était envoyé, après un nouveau passage à travers trois nouveaux flacons à soude, dans le tube à catalyse contenant l'oxyde de thorium, chauffé entre 410-450°, en même temps que du gaz ammoniac.

A la sortie, les vapeurs passaient dans trois flacons contenant chacun 200 cc. d'eau, et les gaz en excès étaient recueillis dans un gazomètre. On récupérait ainsi l'oxyde de carbone non transformé. Lorsque le premier gazomètre a été complètement vide, on a fait passer l'oxyde de carbone du second, dans le tube à catalyse, avec du gaz ammoniac, et en suivant la même marche que précédemment, on a recueilli les vapeurs de cyanure dans l'eau, et l'oxyde de carbone non transformé dans le premier gazomètre. Nous avons ainsi employé 28 litres d'oxyde de carbone.

Les liqueurs contenant le cyanure ont été recueillies et dans le liquide on a trouvé par dosage, selon la méthode de Denigès, $55^{gr},44$ de cyanure d'ammonium, correspondant à $34^{gr},2$ d'acide cyanhydrique. Comme on a employé 35 gr. d'oxyde de carbone, et qu'il en faut $34^{gr},1$ pour faire le cyanure, on voit que presque tout le gaz oxycarboné a été transformé en cyanure.

Nous avons vérifié si la réaction a lieu sans la présence du catalyseur. A cet effet, nous avons dirigé dans un tube de verre, chauffé à des températures progressivement croissantes, le mélange de gaz ammoniac et d'oxyde de carbone. Jusqu'à 550-600° aucune réaction n'a eu lieu. Entre 600-650° le cyanure d'ammonium s'est formé, et cette formation a été plus abondante au rouge vif.

Le tube a été ensuite rempli de charbon très léger. A 450° il n'y a aucune formation appréciable de cyanure, soit avec le gaz ammoniac seul, soit avec le mélange d'ammoniac et d'oxyde de carbone. Il a fallu atteindre la température de 500° pour voir apparaître avec le gaz ammoniac seul en présence du charbon, un commencement de réaction qui est devenue plus intense à 600-650°.

Il résulte de là que la thorine joue, vis-à-vis du mélange $CO + NH^3$ le rôle de corps déshydratant et permet d'effectuer à une température relativement basse la synthèse de l'acide cyanhydrique ou du cyanure d'ammonium, suivant la réaction :

$$CO + 2NH^3 = CN.NH^4 + H^2O$$

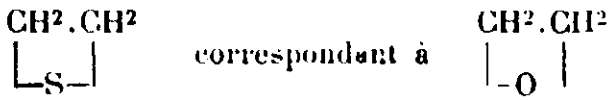
Toulouse, le 28 février 1918.

N° 85. — Sur le sulfure d'éthylène C^2H^4S ; par M. Marcel DELÉPINE.

(9.7.1920).

En 1916, M. Grichkévitch-Trokhimovsky et ses élèves (1) ont publié une série de recherches sur les sulfures cycliques ayant une chaîne à 3, 4, 5 et 6 atomes de carbone, tels que :

mais le savant russe, se basant sur les stabilités relatives de ces sulfures, en a conclu que l'anneau inférieur à trois chaînons, dont un de soufre, semblait ne pouvoir exister. Cela concordait avec les tentatives infructueuses exécutées jusqu'ici pour obtenir le sulfure d'éthylène qui aurait correspondu à l'oxyde d'éthylène connu depuis longtemps :



On sait, en effet, que les réactions qui pourraient engendrer le sulfure d'éthylène, telles que celle du bichlorure, du bibromure ou du chlorobromure d'éthylène sur les sulfures alcalins ne donnent que des polymères ordinairement amorphes, qui ont été l'objet de divers travaux (2). Nous avons en outre, M. Ville et moi, dans un travail récent (3), montré que si les iodure, chloro- et bromo-iodure d'éthylène avaient une action différente, ils ne conduisaient pas mieux au but : il y a dégagement d'éthylène et dépôt de soufre, comme si le sulfure d'éthylène se décomposait.

L'obtention de ce sulfure présentait donc un intérêt théorique indiscutable. Je l'ai réalisée en voulant répéter sur le chlorosulfocyanate d'éthylène considéré comme un sulfocyanate de chloro-éthyle $CNS.CH^2.CH^2Cl$, une réaction connue depuis fort longtemps (4) comme s'appliquant au sulfocyanate d'éthyle

(1) E. Grichkévitch-Trokhimovsky. Mémoires publiés au *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1916, t. **48**, p. 880 à 974 et analysés au *Bull. Soc. chim.*, 1918, (4), t. **24**, p. 548 à 553.

(2) Pour la bibliographie, voir les articles du *Dict. de Wurtz*, t. 1 (2e partie), p. 1371 et 2e suppl., t. 3, p. 617.

(3) M. Delépine et L. Ville, *Bull. Soc. chim.*, 1920, (4), t. **27**, p. 678.

(4) C. Löwig, *Ann. der Physik. und Chem.*, 1846, t. 67, p. 101.

$CNS.CH^2.CH^3$. Löwig, en 1846, a montré que le sulfure de potassium décompose l'éther sulfocyanique on sulfocyanate de potassium et sulfure neutre d'éthyle (réaction A); par analogie, à partir du sulfocyanate de chloro-éthyle, on aurait dû obtenir le sulfure neutre correspondant (réaction B), c'est-à-dire le sulfure d'éthyle ββ-bichloré :

$$\text{(A)} \qquad SK^2 + \begin{matrix} CNS.CH^2.CH^3 \\ CNS.CH^2.CH^3 \end{matrix} = S\begin{matrix} CH^2.CH^3 \\ CH^2.CH^3 \end{matrix} + 2CNSK$$

$$\text{(B)} \qquad SNa^2 + \begin{matrix} CNS.CH^2.CH^2Cl \\ CNS.CH^2.CH^2Cl \end{matrix} = S\begin{matrix} CH^2.CH^2Cl \\ CH^2.CH^2Cl \end{matrix} + 2CNSNa$$

Or, si l'on agite ensemble le chlorosulfocyanate d'éthylène et une solution aqueuse de sulfure de sodium, on observe bien une transformation ; l'odeur piquante du chlorosulfocyanate fait place à une odeur plus douce; le sulfure alcalin est remplacé par du sulfocyanate, mais le chlore est arraché simultanément et l'on peut extraire, par la vapeur d'eau, un liquide très volatil qui n'est autre que le sulfure d'éthylène engendré en vertu de la réaction :

$$\begin{matrix} CNS.CH^2.CH^2.Cl \\ + Na.S.Na \end{matrix} = \begin{matrix} CNS \\ | \\ Na \end{matrix} + \begin{matrix} CH^2.CH^2 \\ \diagdown\ \diagup \\ S \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ | \\ Na \end{matrix}$$

L'opération exige quelques précautions. Si le sulfure de sodium est neutre ou alcalin, on n'a presque pas de sulfure d'éthylène, il se polymérise ; on prépare donc un sulfure contenant un peu de sulfhydrate en mêlant 475 cc. de soude double normale avec 525 cc. de cette même soude saturée d'acide sulfhydrique.

Pour la préparation, on prend, par exemple, 20 gr. de chlorosulfocyanate dans un flacon bouché à l'émeri ; on y ajoute 150 cc. de solution de sulfure de sodium par portions de 25 cc., toutes les cinq minutes, en agitant vigoureusement. On entraîne aussitôt après par un courant de vapeur ; le distillat du début est presque uniquement composé de sulfure d'éthylène, environ 4 à 5 gr. On le décante, on le sèche rapidement sur le chlorure de calcium et on le rectifie. On prend ce qui passe à 55-57°.

Le mécanisme de la réaction consiste sans doute dans la formation préalable du composé $CNS.CH^2.CH^2.SNa$ qui perd une molécule de sulfocyanate de sodium ; vraie ou non, cette hypothèse m'a suggéré l'emploi du disulfocyanate d'éthylène plus facile à préparer que le chlorosulfocyanate. Il s'utilise exactement de la

même façon que ce dernier, sauf qu'on en met 25 gr. au lieu de 20 ; les rendements sont du même ordre.

Le sulfure d'éthylène est un liquide incolore, d'odeur assez vive, spéciale, non alliacée, rappelant celle des éthers sulfurés neutres, insoluble dans l'eau, miscible à la plupart des solvants organiques ; il bout à 55-56°. Les densité et réfraction du sulfure préparé avec le chlorosulfocyanate ont été : $d_4^0 = 1,0368$, $d_4^{15} = 1,0193$, $n_D^{18} = 1,49145$, R. M. = 17.15 ; celles du sulfure préparé avec le disulfocyanate, $d_4^0 = 1,0342$; $d_4^{15} = 1,0171$, $n_D^{19} = 1,49001$, R. M. = 17.16. On pourrait évidemment en faisant des préparations plus en grand, amener ces chiffres à une concordance plus parfaite, mais ils sont suffisants pour indiquer qu'il s'agit bien d'une même substance. L'indice de réfraction atomique du soufre qui se déduit des résultats précédents est 7.93, chiffre fort voisin de ceux du soufre simplement lié des composés sulfurés, que j'avais fixé à 7.84 (1) et qui a été précisément retrouvé comme moyenne par le savant russe cité plus haut.

Le sulfure d'éthylène présente vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène les différences du sulfure de triméthylène vis-à-vis de l'oxyde correspondant :

C^2H^4O	Eb. 12°,5	C^2H^4S	Eb. 55-56°	Diff..... 44
C^3H^6O	Eb. 50°	C^3H^6S	Eb. 94°	Diff..... 44

Les propriétés physiques de ce corps sont bien dans l'ordre de celles que l'on doit attendre, d'après mes observations antérieures sur les propriétés physiques des composés sulfurés (*loc. cit.*)

Le sulfure d'éthylène conservé en flacon bouché se trouble au bout de quelques semaines, même dans l'obscurité ; le dépôt augmente avec le temps. Un grand nombre de substances rendent cette polymérisation plus rapide : les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique la provoquent instantanément, avec bruit et dégagement de chaleur ; l'acide acétique ne forme de flocons blancs qu'après environ une heure ; la soude concentrée, après 1/4 heure ; l'ammoniaque aqueuse, en quelques minutes ; l'ammoniaque alcoolique, un peu plus lentement. Toutes ces réactions engendrent un solide blanc, mais il n'est pas sûr que ce soit simplement un polymère ; ainsi le produit de transformation par l'ammoniaque alcoolique, bien lavé à l'alcool, contenait 2.8 0/0 d'azote ; ce faible chiffre ne permet pas, d'autre part, d'espérer que

(1) M. Delépine, *Ann. Chim. Phys.*, 1912 (8), t. 25, p. 529.

le sulfure d'éthylène donne facilement des éthane-thiolamines comparables aux éthanolamines si intéressantes que l'on dérive de l'oxyde d'éthylène.

La pyridine transforme en quelques heures le sulfure d'éthylène en une masse visqueuse de couleur foncée. Ce résultat est d'autant plus remarquable que cette même base résinifie et colore aussi l'oxyde d'éthylène (1). Roithner qui a signalé cette réaction n'a d'ailleurs pu en tirer rien d'analysable.

Le contact prolongé du chlorure de calcium polymérise le sulfure d'éthylène, ce qui oblige à des ménagements si on s'en sert pour la dessiccation. Enfin, nombre de sels : nitrate d'argent, chlorure mercurique, chlorure platinique, chloroplatinite de potassium, chlorure aurique, donnent naissance à des précipités dans lesquels se retrouve le métal.

L'acide nitrique, ordinaire ou fumant, à chaud, attaque le polymère d'abord formé en donnant à la fois de l'acide sulfurique et un acide sulfoné à sel de baryum très soluble. Le permanganate se réduit au contact du sulfure d'éthylène en donnant aussitôt de l'acide sulfurique. Le brome donne avec dégagement de chaleur une combinaison visqueuse colorée. Ces quelques expériences indiquent, dès à présent, que l'on n'obtiendra que difficilement avec le sulfure d'éthylène les sulfoxyde et sulfone si aisés à préparer avec les sulfures neutres dialcoylés et même avec les sulfures cycliques à chaîne plus carbonée.

L'iodure de méthyle se combine directement, mais lentement à froid, au sulfure d'éthylène avec production d'une combinaison cristallisée soluble dans l'eau, ayant tous les caractères des sels de sulfiniums, mais la composition de cette combinaison (37.86 0/0 d'iode) n'indique pas une simple addition, car $C^2H^4S.CH^3I$ contient 62.87 0/0 d'iode ; par contre, $(C^2H^4S)^3CH^3I$ en demande 39.32. L'iodométhylate traité par le chlorure d'argent donne un sel soluble, également cristallisé, qui précipite par le chlorure de platine, etc.

En résumé, il ne fallait que les conditions de réaction exceptionnellement douces que j'ai fortuitement employées, pour atteindre le sulfure d'éthylène C^2H^4S qui avait jusqu'alors résisté à diverses tentatives de préparation. Son existence prouve qu'il y a des chaînes fermées à deux atomes de carbone et à un de soufre.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

(1) E. Roithner, *Monatsh. f. Chem.*, 1894, t. 15, p. 665.

N° 86. — Action des sulfates neutres de méthyle et d'éthyle sur les phosphates alcalins en solution aqueuse : par M. Octave BAILLY.

(1.7.1920).

J'ai montré, dans un travail récent (1), que de même que les phénols sodés réagissent sur les iodures alcooliques pour engendrer les éthers oxydes mixtes alcoylphénoliques, le phosphate neutre de sodium réagit sur les mêmes corps pour donner naissance aux monoéthers orthophosphoriques :

$$PO(ONa)^3 + ICH^3 = PO(O.Na)^2O.CH^3 + NaI$$

La mise en œuvre de cette réaction conduit même dans le cas des iodures de méthyle et d'éthyle à des rendements très supérieurs à ceux fournis par les trois méthodes de préparation des monoéthers orthophosphoriques antérieurement connues : éthérification directe de l'alcool par l'acide orthophosphorique [méthode de Pelouze (2)], action de l'alcool sur l'oxychlorure de phosphore (méthode de Schiff (3)] et action de l'alcool sur l'anhydride phosphorique [méthode de Cavalier (4)] :

$$PO(OH)^3 + C^2H^5.OH = PO(OH)^2O.C^2H^5 + H^2O$$

$$POCl^3 + 3CH^3.OH = PO(OH)^2O.CH^3 + 2CH^3Cl + HCl$$

$$P^2O^5 + 3CH^3.OH = PO(OH)^2O.CH^3 + PO(OH)(O.CH^3)^2$$

Or, il est bien connu que s'il s'agit de préparer les éthers méthyliques ou éthyliques des phénols, on peut, dans la réaction dont il est fait mention ci-dessus, remplacer avantageusement l'iodure alcoolique par l'éther sulfurique neutre correspondant (5). La question se posait donc de voir si cette particularité s'appliquait également à la préparation des monoéthers orthophosphoriques. De plus, l'action alcoylante des sulfates neutres de méthyle et d'éthyle étudiée sur un grand nombre de sels alcalins en solution aqueuse : sels alcalins des acides organiques (6), nitrites alca-

(1) O. Bailly, *Bull. Soc. Ch.*, 1919, (4), t. **25**, p. 240.
(2) Pelouze, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1833, (2), t. **52**, p. 37.
(3) H. Schiff, *Ann. der Ch. und Ph*, 1857, t. **102**, p. 334.
(4) J. Cavalier, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1899, (7), t. **18**, p. 539.
(5) F. Ullmann et P. Wenner, *D. ch. G.*, 1899, t. **33**, p. 2476.
(6) A. Werner et Seybold, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 3658.

lins (1), cyanures alcalins (2), iodures, bromures et chlorures alcalins (3), sulfures et polysulfures alcalins (4), etc., n'a fait, jusqu'à ce jour, l'objet d'aucun travail concernant les phosphates alcalins. Il y avait donc là, en outre, une lacune à combler.

I. — *Action de $SO^4(CH^3)^2$ sur PO^4Na^3 (proportions équimoléculaires).*

Dans un flacon bouchant à l'émeri d'une capacité d'un litre on introduit :

Solution N/2 de phosphate trisodique (5).... 400 cc.

puis, en 3 ou 4 fois, afin d'éviter une élévation trop grande de température et en agitant énergiquement après chaque addition :

Sulfate neutre de méthyle..... $25^{gr},20$

Si l'on a soin d'agiter presque constamment le mélange, la disparition du sulfate de méthyle est complète au bout d'un quart d'heure à vingt minutes. On abandonne alors la liqueur à elle-même jusqu'au lendemain et on parfait le volume à 500 cc. (Sol. N/2,5).

L'examen analytique de la solution obtenue conduit aux résultats suivants :

1° Pour neutraliser 10 cc. de cette solution en présence de phtaléïne, il faut utiliser $2^{cc},5$ de solution N/10 de SO^4H^2. (Théorie pour une solution N/2,5 de phosphate trisodique : 40 cc.);

2° Pour passer sur la même prise d'essai de la neutralité à la phtaléïne à la neutralité à l'hélianthine il faut employer $7^{cc},5$ de solution N/2 de SO^4H^2. (Théorie pour une solution N/2,5 de phosphate trisodique : 8 cc.) ;

3° L'addition d'un excès de mixture ammoniacomagnésienne à 20 cc. de liqueur provoque la formation d'un précipité de phosphate ammoniacomagnésien qui, recueilli, lavé et calciné, engendre $0^{gr},1420$ de pyrophosphate de magnésium. (Théorie pour une solution N/2,5 de PO^4Na^3 : $0^{gr},8880$);

(1) F. Kaufler et C. Pomeranz, *Mon. f. ch.*, 1901, t. **22**, p. 492.

(2) Auger, *C. R. Ac. Sc.*, 1907, t. **145**, p. 1287.

(3) R. F. Weinland et K. Schmid, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 2327 et Ch. Boulin et L. J. Simon, *C. R. Ac. Sc.*, 1920, t. **170**, p. 595.

(4) W. Strecker, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1105.

(5) Voir O. Bailly, *Loc. cit.*; comme dans le précédent mémoire, on appelle ici solution N, une solution renfermant une molécule-gramme de phosphate par litre et non un tiers de molécule-gramme, comme on pourrait le supposer en dehors de toute spécification.

4° La liqueur ne contient pas trace de sulfate de sodium.

Il résulte de cette analyse que les deux réactions ci-dessous sont entrées en jeu :

$$PO(O.Na)^3 + SO^4(CH^3)^2 = PO\left\langle\begin{matrix}ONa\\ONa\\O.CH^3\end{matrix}\right. + SO^4\left\langle\begin{matrix}Na\\CH^3\end{matrix}\right.$$

$$PO(O.Na)^3 + 2SO^4(CH^3)^2 = PO\left\langle\begin{matrix}ONa\\O.CH^3\\O.CH^3\end{matrix}\right. + 2SO^4\left\langle\begin{matrix}Na\\CH^3\end{matrix}\right.$$

et qu'il s'est formé, par rapport à une molécule de phosphate trisodique ou de sulfate de méthyle mise en œuvre d'après 3° :

Monoéther + diéther ..... $0^{mol},8460$

d'après 2° :

Diéther ..... $0^{mol},0625$

d'où :

Monoéther ..... $0^{mol},7775$

tandis que, d'après 1° et 4° le reste du sulfate de méthyle, soit 9,75 0/0 de la quantité mise en œuvre, a été transformé en méthylsulfate de sodium.

Les résultats obtenus sont donc meilleurs que ceux fournis par la réaction :

$$PO(O.Na)^3 + ICH^3 = PO\left\langle\begin{matrix}O.Na\\O.Na\\O.CH^3\end{matrix}\right. + NaI$$

L'extraction du monoéther à l'état de sel neutre de baryum, pratiquée comme il a été indiqué en détails dans un précédent mémoire (1), conduit à un rendement de près de 70 0/0 et le sel obtenu est en tous points identique à celui préparé à partir de la liqueur de réaction de ICH^3 sur PO^4Na^3. Il répond à la formule $PO(O.Ba.O)(O.CH^3) + H^2O$, cent grammes d'eau à 15° en dissolvent $2^{gr},05$, enfin l'action de l'acide sulfurique dans la proportion d'une demi-molécule pour une molécule de sel, conduit à l'obtention d'un sel acide de formule $[PO(O.CH^3)(OH)O]^2Ba + H^2O$, dont la solubilité est telle que cent grammes d'eau à 18° dissolvent $24^{gr},72$ de ce sel.

Remarque. — Le méthylsulfate de sodium formé dans la réaction ci-dessus ne réagit pas, en solution aqueuse, même à l'autoclave, sur le phosphate trisodique, contrairement à ce qui a lieu

(1) O. Bailly, *loc. cit.*

avec les phénates alcalins (1). *Ce fait constitue un caractère différentiel très net entre la fonction phénolique et la fonction acide des phosphates monoacides.*

II. — *Action de $SO^4(CH^3)^2$ (2 mol.) sur PO^4Na^3 (1 mol.).*

J'ai entrepris l'étude de cette réaction dans l'espoir qu'elle me conduirait à l'obtention presque exclusive du diéther $PO(O.Na)(O.CH^3)^2$.

Il n'en est rien et l'on obtient ainsi un mélange à peu près équimoléculaire de mono et de diéther.

L'expérience a été effectuée avec 100 cc. de solution N/2 de phosphate trisodique et 12gr,60 de sulfate neutre de méthyle. La disparition intégrale de celui-ci demande plusieurs heures (au lieu de quelques minutes) et l'examen analytique de la liqueur complétée à 200 cc. (sol. N/4) conduit aux résultats ci-dessous :

1° Cette liqueur est neutre à l'hélianthine ;

2° Pour passer sur une prise d'essai de 20 cc. de la neutralité à l'hélianthine à la neutralité à la phtaléïne, il faut utiliser 5cc,3 de Na.OH N/2 ;

3° L'addition d'un excès de mixture ammoniacomagnésienne à 80 cc. de liqueur conduit à l'obtention de phosphate ammoniacomagnésien qui, recueilli, lavé, séché et calciné engendre 0gr,1740 de pyrophosphate de magnésium.

Il résulte de cette analyse que, pour une molécule de PO^4Na^3 mise en réaction, il s'est formé d'après 3° :

Monoéther + diéther 0mol,921

d'après 2° :

Diéther 0mol,470

d'où :

Monoéther 0mol,451

tandis que, d'après 1° le reste du sulfate de méthyle, soit 30,5 0/0 de la quantité utilisée, a été transformé par hydrolyse en méthylsulfate de sodium.

III. — *Action de $SO^4(CH^3)^2$ sur PO^4Na^2H (proportions équimoléculaires).*

Pour étudier cette action j'ai introduit dans un flacon de 500 cc. bouchant à l'émeri :

$PO^4Na^2H, 12H^2O$ 35gr,80

(1) Gerhardt, *Ann. der. Ch.*, 1905, t. 340, p. 207.

dissous dans :

H^2O ..... 200 cc.

puis :

$SO^4(CH^3)^2$ ..... $12^{gr},61$

J'ai abandonné le mélange à lui-même à la température du laboratoire en ayant soin de l'agiter fréquemment. Au bout d'une demi-heure environ, la disparition du sulfate de méthyle étant totale, j'ai complété le volume à 250 cc. et j'ai procédé à l'examen analytique qui m'a conduit aux résultats suivants :

1° La liqueur est neutre à l'hélianthine;

2° Pour passer de la neutralité à l'hélianthine à la neutralité à la phtaléïne sur une prise d'essai de 10 cc., il faut employer $6^{cc},8$ de Na.OH N/2;

3° La liqueur ne contient pas trace de sulfate de sodium;

4° L'addition d'un excès de mixture ammoniacomagnésienne à 10 cc. de solution détermine la formation d'un précipité de phosphate ammoniacomagnésien qui, recueilli, lavé, séché et calciné engendre $0^{gr},2580$ de pyrophosphate de magnésium.

Il résulte de cette analyse qu'il s'est formé, par rapport à une molécule de phosphate monoacide de sodium ou de sulfate neutre de méthyle mise en œuvre d'après 4° :

Monoéther + diéther ..... $0^{mol},419$

d'après 2° :

Diéther ..... $0^{mol},150$

d'où :

Monoéther ..... $0^{mol},369$

Il y a eu, enfin, d'après 1° et 3°, transformation du reste du sulfate de méthyle mis en réaction, soit 33,1 0/0, en méthylsulfate de sodium.

Si l'on cherche à préciser le mécanisme de cette réaction d'après les données expérimentales ci-dessus, on s'aperçoit vite qu'il est impossible de spécifier si l'action du sulfate de méthyle s'est exercée sur les deux fonctions salines de PO^4Na^2H ou bien si cette action a porté sur l'oxhydryle acide resté libre et sur l'une seulement des deux fonctions salines.

IV. — *Action de $SO^4(CH^3)^2$ sur PO^4NaH^2.*

Si l'on agite une solution de phosphate monosodique avec du sulfate neutre de méthyle employé en quantité équimoléculaire,

on constate que, bien que la disparition du sulfate de méthyle ne soit complète qu'au bout de plusieurs heures (une dizaine d'heures à la température de 20°, en opérant avec une solution N/2 de phosphate biacide de sodium) il ne se forme pas trace de mono ni de diéther phosphorique. Il y a seulement transformation lente et intégrale du sulfate de méthyle en acide méthylsulfurique.

Il résulte de cet essai qu'il y a bien, en réalité, inaptitude réactionnelle, l'hydrolyse de $SO^4(CH^3)^2$ du fait de sa lenteur, ne pouvant pas seule expliquer la non formation de traces d'éther phosphorique.

Cette expérience, bien que négative, n'en mérite pas moins une mention particulière à cause de l'intérêt théorique qu'elle présente : il en résulte, en effet, qu'un oxhydryle au moins (libre ou salifié) de PO^4H^3 qui réagit sur le sulfate de méthyle dans PO^4Na^2H (expérience III) n'a pas cette propriété dans PO^4NaH^2 (expérience IV). Il est, par suite, permis de conclure que *la neutralisation d'un oxhydryle de l'acide orthophosphorique peut modifier profondément la fonction de l'oxhydryle voisin*, ce qui vient à l'appui de la façon de voir généralement admise aujourd'hui à la suite des travaux de de Forcrand (1) et de Lossen et Köhler (2) que *dans PO^4H^3, les trois oxhydryles ne sont pas primitivement différents, mais que le remplacement de l'atome d'hydrogène de l'un d'eux par un métal, influence la fonction de l'oxhydryle voisin et en particulier en diminue l'acidité* (*explication des expériences classiques de Berthelot et Louguinine*).

V. — *Action de $SO^4(C^2H^5)^2$ sur PO^4Na^3.*

Il est bien connu que le sulfate neutre d'éthyle, bien qu'à un moindre degré que le sulfate neutre de méthyle, possède aussi des propriétés alcoylantes marquées qui font qu'on le substitue fréquemment, comme agent d'éthylation, à l'iodure d'éthyle.

Cette considération m'a amené à étudier également l'action de cet éther sulfurique sur le phosphate trisodique.

La réaction est plus difficile qu'avec le sulfate de méthyle. Il convient d'opérer vers 50° et la réaction demande alors quelques heures, au lieu de quelques minutes. Si l'on opère avec une solution N/2 de PO^4Na^3 et que l'on emploie le sulfate d'éthyle en proportion équimoléculaire (condition de l'expérience I) l'analyse de

(1) De Forcrand, *C. R. Ac. Sc.*, 1892, t. **115**, p. 610.
(2) Lossen et Köhler, *Lieb. ann. ch.*, 1891, t. **262**, p. 209.

la liqueur obtenue montre qu'il s'est formé par rapport à une molécule de PO^4Na^3 ou de $SO^4(C^2H^5)^2$ mise en œuvre :

	mol
Monoéther	0,4550
Diéther	0,0850

tandis que le reste du sulfate d'éthyle, soit 37,5 0/0, a été transformé en sulfovinate de sodium.

Les résultats obtenus sont donc moins bon qu'avec IC^2H^5 (1).

Quant au monoéther, il est de tous points identique à celui obtenu à partir de IC^2H^5. Je l'ai isolé à l'état de sel de calcium cristallisé avec $2H^2O$: $PO(O.Ca.O)(O.C^2H^5) + 2H^2O$ dont la solubilité est telle que 100 grammes de solution saturée à la température de 20° renferment $0^{gr},242$ de sel.

N° 87. — Sur l'acide d-glutamique; par MM. L. HUGOUNENQ et G. FLORENCE.

(10.7.1920)

La préparation de l'acide glutamique comporte deux opérations : la première consiste à obtenir le dérivé chlorhydrique, très peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, la seconde à dégager l'acide glutamique de cette combinaison.

Nous avons préparé l'acide glutamique par la méthode classique, en hydrolysant pendant 8 heures, au réfrigérant ascendant, du gluten bien lavé, puis desséché à 100°, par cinq fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. Il y a avantage à opérer en présence de l'étain (2 0/0 du poids de l'acide chlorhydrique) comme l'avaient indiqué Hlasiwetz et Habermann (2).

C'est ainsi qu'en opérant dans les mêmes conditions, nous avons obtenu en acide glutamique-HCl :

Sans étain	12.4 0/0 de gluten
Avec étain	18.1 —

Avec l'étain, le produit est peu coloré, les matières humiques moins abondantes. L'étain est éliminé par H^2S, dans la liqueur d'hydrolyse étendue de dix volumes d'eau. On concentre ensuite au B.-M. avant de saturer par HCl.

Les résultats précédents se rapportent à du chlorhydrate d'acide

(1) Voir O Bailly, *loc. cit.*

(2) *Ann. d. Ch. u. Ph.*, 1873, t. 169, p. 157.

glutamique purifié par dissolution dans l'eau et reprécipité par saturation à 0° avec HCl gazeux.

On essore les cristaux sur une aire en plâtre et dessèche dans le vide, en présence de la chaux et de l'acide sulfurique concentré. Le composé obtenu est parfaitement blanc :

	Calculé.	Trouvé.
Chlore 0/0.....	19.34	19.24

1° *Préparation de l'acide glutamique.*

Pour isoler l'acide glutamique de son chlorhydrate, on a proposé plusieurs méthodes, dont la plupart sont laborieuses ou ne donnent pas de résultats satisfaisants. Saturation (1) par la chaux, élimination de celle-ci par l'acide oxalique : on enlève l'acide oxalique par le carbonate de plomb et le plomb en excès par H^2S.

On peut aussi, comme l'a indiqué Abderhalden, saturer par la quantité théorique de soude et séparer par cristallisation l'acide glutamique du chlorure de sodium.

Enfin, il a été proposé de saturer exactement l'acide glutamique-HCl par un lait de chaux et de séparer ensuite par l'alcool le chlorure de calcium formé. Le glutamate calcique, insoluble dans l'alcool, serait ensuite décomposé par l'acide oxalique.

Cette dernière méthode ne nous a pas donné le résultat attendu. Quand on neutralise par la chaux le chlorhydrate d'acide glutamique, on obtient un sel double fort peu soluble dans l'alcool et qui sera décrit plus loin.

Nous avons réussi à isoler l'acide glutamique par un procédé beaucoup plus simple, qui consiste à faire réagir l'aniline sur le chlorhydrate d'acide glutamique, en présence de l'alcool qui dissout le chlorhydrate d'aniline formé. L'acide glutamique libre reste. Lavé à l'alcool froid, il cristallise du premier jet de l'eau bouillante en beaux cristaux incolores.

Voici comment nous opérons :

A deux parties d'acide glutamique-HCl placées dans une capsule on ajoute une partie d'aniline dissoute dans 5 p. d'alcool à 95°. On chauffe au B.-M. La réaction se produit avec dégagement de chaleur. On évapore jusqu'à consistance pâteuse et on laisse refroidir. Le résidu est broyé au sein de l'alcool, essoré à la trompe et lavé à deux ou trois reprises à l'alcool froid; on le

(1) RITTHAUSEN et KREUSLER, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 3, p. 314.

reprend par l'eau bouillante, d'où il cristallise par refroidissement.

Le procédé que nous venons de décrire pourrait sans doute s'appliquer à la préparation d'autres acides aminés, formant des combinaisons avec l'acide chlorhydrique. Nous avons l'intention de poursuivre cette étude.

2° *Combinaison du glutamate calcique avec $CaCl^2$.*

Quand on neutralise par un lait de chaux une solution aqueuse d'acide glutamique-HCl et qu'on évapore au B.-M. on obtient un résidu pâteux, qui, épuisé au Soxhlet pendant 6 heures à l'alcool à 90°, reste insoluble. Ce corps se dissout facilement dans l'eau et se dépose ensuite par évaporation sous forme de cristaux incolores, groupés en rosettes, réunis parfois en plaques cristallisées blanches, dures, de saveur sucrée et styptique, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. C'est un sel double, qui a la composition suivante :

	Calculé pour : $C^5H^8NO^4CaCl + H^2O$ ou $C^{10}H^{16}N^2O^8Ca.CaCl^2 + 2H^2O$.	Trouvé.
Ca 0/0	16.70	16.42
Cl 0/0	14.82	14.54
N 0/0	5.84	5.88
H^2O 0/0	7.55	7.22

Réaction très légèrement alcaline.

Ce sel est lévogyre. Déviation : —0°14' pour une solution à 5gr,0914 dans 100 cc. d'eau, à 30° (tube de 200 mm.). $\alpha_D = -2°,25$.

Pour le glutamate ordinaire, Scheibler a donné : $\alpha_D = -3°,7$.

Il a paru intéressant de rechercher si le chlorhydrate d'acide glutamique n'agissait pas sur d'autres bases que la chaux. en donnant des sels doubles. Avec le cuivre, on obtient un dérivé particulier dont, à notre connaissance, il n'a pas été fait mention jusqu'à présent.

3° *Dérivé cuprique de l'acide glutamique.*

En saturant à froid par l'hydrate cuivrique fraichement précipité, une solution d'acide glutamique-HCl, on obtient une liqueur bleue, qui, filtrée et évaporée à froid dans le vide abandonne d'abord des cristaux bleus foncés à l'état de prismes durs réunis autour d'un centre commun ; en continuant l'évaporation, le chlorure cuivrique cristallise.

Les cristaux bleus finement broyés et lavés à l'eau, puis desséchés dans le vide, ont donné à l'analyse des résultats qui concordent avec la formule d'une combinaison complexe formée de 5 molécules d'acide glutamique et de 4 molécules d'oxyde de cuivre, avec $7\,^1/_2\,H^2O$. On pourrait représenter comme suit la formule brute de ce composé : $(C^5H^9NO^4)^5, 4CuO + 7\,^1/_2\,H^2O$.

L'analyse a donné pour le corps desséché à 140° :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Cuivre 0/0	24.06	24.17	24.37
Azote 0/0	6.65	6.36	6.61

Le dosage de l'eau à 140° a donné : 11.26 0/0 (théorie : 11.39).

Il arrive parfois que le sel ne reste pas en solution, mais se précipite dès qu'on a ajouté un excès d'hydrate cuivrique à la solution d'acide glutamique-HCl, surtout si on a soin d'agiter le mélange. Dans ce cas, on redissout l'hydrate de cuivre en excès, avec quelques gouttes d'acide acétique. Le pentaglutamate tétracuprique reste insoluble sous forme de petits cristaux bleus.

Ce sel est très peu soluble (1gr,076 par litre, à 24°,5).

Il diffère par son aspect et sa composition des glutamates déjà décrits par Hofmeister (1) et Schultze (2).

4° *Autres dérivés.*

Nous n'avons obtenu de sels doubles avec aucun des oxydes des métaux suivants : baryum, zinc, mercure, nickel, cobalt, cadmium.

Les glutamates de baryum et de zinc avaient été obtenus par l'action directe de l'acide glutamique libre sur les oxydes correspondants. Nous avons pu les préparer également à partir du chlorhydrate de l'acide glutamique.

Ce dernier fournit avec l'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité un composé mercurique blanc, très peu soluble, ne contenant pas de chlore; il donne également avec les oxydes de nickel et de cobalt des dérivés exempts de chlore.

Enfin, le chlorhydrate d'acide glutamique réagit en solution aqueuse sur l'hydrate de cadmium ajouté peu à peu jusqu'à neutralisation. On voit se déposer dans la liqueur un corps blanc,

(1) *Ann. d. Ch. u. Ph.*, 1878, t. 189.
(2) *D. ch. G.*, 1883, t. 16.

bien cristallisé en petites aiguilles très peu solubles qui, desséchées à 120-140°, ont la composition du glutamate neutre de cadmium :

	Calculé pour : $C^5H^7NO^4Cd$.	Trouvé.
Cd 0/0	43.66	44.08
N 0/0	5.43	5.24

En raison de son mode d'obtention, ce sel contenait un léger excès d'oxyde de cadmium.

(Laboratoire de chimie biologique de la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 88. — Hydratation catalytique des nitriles ; par M. A. MAILHE.

(28.6.1920)

On sait que l'on peut préparer les nitriles par catalyse d'un mélange d'un acide et de gaz ammoniac, au contact d'un catalyseur déshydratant tel que la thorine ou l'alumine. La même réaction se produit également avec les éthers-sels dans lesquels le groupe CO perd son atome d'oxygène qui forme de l'eau avec le gaz ammoniac.

Or, on sait que si un catalyseur permet d'accélérer la vitesse d'une réaction, il accélère aussi la réaction inverse.

On pouvait donc penser que les nitriles subiraient l'hydratation catalytique au contact de thorine et d'alumine, et se transformeraient ainsi en acides :

$$RCN + 2H^2O = RCO^2H + NH^3$$

C'est en effet ce que l'expérience m'a démontré.

1° *Benzonitrile.* — Lorsqu'on dirige dans un tube contenant de la thorine, chauffée vers 420°, un mélange de vapeur d'eau et de vapeurs de benzonitrile, on constate à la sortie un dégagement abondant de gaz ammoniac. Le liquide condensé est formé d'une couche aqueuse et d'un produit surnageant constitué en majeure partie par du benzonitrile non transformé. Si on le sépare de la couche aqueuse, celle-ci, qui est alcaline au tournesol, abandonne, après saturation par l'acide chlorhydrique, des paillettes blanches nacrées, fondant à 121°. Elles sont constituées par de l'acide benzoïque.

Le nitrile s'est donc hydraté immédiatement au contact du catalyseur suivant la réaction :

$$C^6H^5CN + 2H^2O = C^6H^5CO^2NH^4$$

dont une portion s'est dédoublée en libérant du gaz ammoniac.

Le nitrile non transformé peut être hydraté en le dirigeant de nouveau avec de l'eau sur la thorine, et cela jusqu'à ce qu'il soit changé totalement en acide benzoïque.

L'alumine réagit comme la thorine ; mais en raison de sa légèreté, elle est entraînée en grande partie par la vapeur d'eau.

2° *Nitrile métatoluique.* — Les vapeurs de métatolunitrile, bouillant à 210°, dirigées en même temps que la vapeur d'eau sur la thorine, chauffée à 420°, fournissent un dégagement de gaz ammoniac. L'eau recueillie, saturée par l'acide sulfurique, laisse déposer immédiatement des cristaux fondant à 109°-110°. C'est l'acide métatoluique. Le liquide surnageant l'eau, soumis à la rectification, abandonne du tolunitrile non transformé; mais le thermomètre monte au-dessus de 210°, et vers 240°, le produit qui passe à la distillation se prend en cristaux fondant à 110°. C'est de l'acide métatoluique qui avait été dissous par le nitrile.

3° *Nitrile paratoluique.* — Dans les mêmes conditions que le précédent, le paratolunitrile qui bout à 217°, fournit par action de la vapeur d'eau sur la thorine, un liquide aqueux ammoniacal, qui, saturé par de l'acide chlorhydrique, abandonne instantanément un abondant précipité blanc d'*acide paratoluique*, fondant à 177°. Le liquide non miscible avec l'eau, qui contient un peu de nitrile inchangé, additionné d'acide chlorhydrique, laisse déposer aussi des cristaux d'acide toluique para.

4° *Nitrile naphtoïque β.* — Le nitrile β-naphtoïque est solide et fond à 66°. Dissous dans un peu d'alcool, et la solution entraînée ensuite avec de la vapeur d'eau sur la thorine, ne fournit qu'un dégagement faible de gaz ammoniac. Mais la liqueur aqueuse obtenue par condensation, additionnée d'acide chlorhydrique, fournit des cristaux qui fondent à 140-145°. Ils sont constitués par un mélange d'*acide naphtoïque*, fusible à 160°, et de naphtonitrile, qui, étant resté en émulsion dans l'eau, s'est solidifié. C'est le mélange de ces deux corps qui n'a pas un point de fusion fixe.

5° *Nitrile phénylacétique.* — Le nitrile entraîné sur la thorine avec de la vapeur d'eau produit un dégagement de gaz ammoniac. Le liquide aqueux décomposé par HCl ne donne rien. Mais si on l'agite avec de l'éther, celui-ci, décanté, laisse déposer après évapo-

ration des lamelles brillantes, acides, fondant à 76°; c'est l'*acide phénylacétique*.

Le liquide qui surnage l'eau, rectifié, abandonne d'abord du nitrile non transformé, et le thermomètre monte jusqu'à 330°. Dans cette dernière portion, le réactif de Kutscheroff donne une réaction identique à celle de la dibenzylcétone. Cette dernière a dû se former en petite quantité aux dépens de l'acide formé par hydratation.

6° *Nitrile isovalérique*. — En dirigeant du nitrile valérique en même temps que de la vapeur d'eau sur de la thorine à 420-430°, il se forme de l'acide valérique bouillant à 187°.

7° *Nitrile hydrocinnamique*. — Hydraté sur thorine à 420°-440°. il fournit un liquide aqueux ammoniacal, qui, après saturation par HCl, a été agité avec de l'éther. La solution éthérée, décantée et évaporée fournit des cristaux fondant à 47°. C'est l'acide hydrocinnamique.

8° *Nitrile caproïque*. — A 380°, le nitrile caproïque s'hydrate et fournit l'acide caproïque, donnant nettement un sel avec la potasse.

On voit qu'il est possible de transformer directement les nitriles en acides correspondants par hydratation directe par voie sèche, à l'aide de la vapeur d'eau, à une température d'environ 420°. Dans toutes ces expériences, j'ai employé le même catalyseur. La rapidité du passage du nitrile fait qu'il en reste une certaine quantité non transformée; mais comme il est aisé de le récupérer par condensation, il pourra être, en définitive, entièrement changé en acide.

N° 89. — Composé additif de la cinchonine et du chlorure de cacodyle; par MM. L. C. MAILLARD et E. MURLAY.

(28.11.1919).

Au cours d'une mission d'études qui nous avait été confiée par M. le Sous-Secrétaire d'État du Service de Santé militaire, nous avons eu l'occasion de mettre en présence la *cinchonine* $C^{19}H^{22}N^2O$ et la chlorodiméthylarsine ou chlorure de cacodyle $(CH^3)^2AsCl$. Les deux corps s'unissent aisément par addition directe.

Si dans un tube on mêle poids égaux de cinchonine finement pulvérisée et de chlorure de cacodyle, puis qu'on porte au bain-marie pour favoriser la dissolution de la cinchonine par le chlorure de cacodyle, le mélange formé par la suspension de la poudre dans

le liquide parait d'abord augmenter un peu de fluidité. Mais presque aussitôt on observe que le mélange redevient plus épais et tend vers la consistance pâteuse. Le début de ce phénomène (1) peut être reconnu déjà vers 30-35°, température indiquée par un thermomètre à petit réservoir plongé au sein de la masse; le phénomène s'accentue à mesure que la température s'élève, et vers 80-90° le tube est pratiquement bloqué par son contenu. Il semble donc bien qu'une réaction d'ordre chimique soit intervenue entre les corps en présence, et qu'un composé nouveau ait pris naissance.

A. — Composé additif $C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl$.

Préparation. — Dans une fiole conique à tubulure latérale (fiole en verre épais pour filtration dans le vide) de 500 cc. de capacité, on introduit 15 gr. de cinchonine pure finement pulvérisée et 15 gr. de chlorure de cacodyle pur (préparé au laboratoire et contrôlé par l'analyse) : le mélange s'étale ainsi en couche mince. La fiole porte un bon bouchon de liège traversé par un tube plongeant jusque vers la surface du mélange et qui amène un courant de gaz carbonique; la tubulure latérale peut être reliée à une trompe.

On commence par purger d'air, au moyen de CO^2 bien sec, l'atmosphère de la fiole, pour éviter la formation d'oxyde de cacodyle et d'acide cacodylique par action de l'air humide sur le chlorure de cacodyle; puis on place la fiole *sur* un bain-marie, de telle manière que la masse parvienne aux environs de 80°, où on la laisse pendant une heure environ. La combinaison est faite et la masse prend une consistance semi-solide; on laisse refroidir.

L'emploi de poids égaux des deux corps correspond à un peu plus de 2 molécules de chlorure de cacodyle $(CH^3)^2AsCl = 140,5$ pour 1 molécule de cinchonine $C^{19}H^{22}N^2O = 294,2$; on peut donc s'attendre à retrouver un excès de chlorure de cacodyle libre. Pour éliminer cet excès en respectant le mieux possible la combinaison, on aspire à la trompe de façon à entraîner les vapeurs de chlorure de cacodyle libre, en même temps qu'on fait une légère rentrée de gaz carbonique, la fiole étant plongée dans un bain d'eau à 40-45° (tempér. extérieure du bain). L'opération se poursuit pendant 4-5 heures, au cours desquelles on râcle deux fois, au moyen d'un agitateur, la matière déposée au fond de la fiole, ceci

(1) On verra plus loin que les deux substances, en solution chloroformique, se combinent à la température ordinaire.

pour renouveler les surfaces. La matière est alors de consistance sèche, et ne sent plus que très légèrement le chlorure de cacodyle : on peut admettre que l'excès de ce corps est pratiquement éliminé.

Dosage du chlore. — Dans une capsule (de 11 c. environ) on place 1gr,5 de chaux vive exempte de chlore, puis on ajoute la prise d'essai du corps exactement pesée (4-5 décigr.), et au moyen d'un petit pilon de verre on divise aussi bien que possible la substance au sein de la chaux ; c'est alors seulement qu'on ajoute 10 cc. de soude à 10 0/0, et on mêle le tout avec le pilon. Ainsi est assuré le contact de chaque parcelle de substance avec l'alcali, qui fixe le chlore à l'état de chlorure (1), libère la cinchonine, et fait passer le groupement cacodylique à l'état d'oxyde de cacodyle :

$$2[C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl] + 2NaOH$$
$$= 2NaCl + 2C^{19}H^{22}N^2O + [(CH^3)^2As]^2O + H^2O$$

Nous avons cru remarquer que la présence de l'oxyde de cacodyle gênait la bonne observation du sulfocyanate ferrique dans la méthode Charpentier ; nous éliminons donc cet oxyde de cacodyle en ajoutant 50-100 cc. d'eau dans la capsule et plaçant celle-ci au bain-marie jusqu'à évaporation presque complète : l'oxyde de cacodyle est entraîné avec la vapeur d'eau. On reprend par l'eau, on laisse refroidir et on ajoute un large excès d'acide nitrique, puis on procède au titrage par l'argent décinormal et le sulfocyanate.

I. — 0gr,4433 de substance ont fourni le chlore nécessaire à la précipitation de 10cc,6 d'argent décinormal, soit 0gr,0376 de chlore. — Cl = 8,48 0/0.

II. — 0gr,4368 de substance ont fourni le chlore nécessaire à la précipitation de 10cc,5 d'argent décinormal, soit 0gr,0372 de chlore. — Cl = 8,52 0/0.

III. — 0gr,4550 de substance ont fourni le chlore nécessaire à la précipitation de 10cc,9 d'argent décinormal, soit 0gr,0386 de chlore. — Cl = 8,48 0/0.

Dosage de l'arsenic. — Pour le dosage de l'arsenic nous avons appliqué la *méthode par voie humide* décrite par l'un de nous (2)

(1) On verra plus loin que l'intervention d'un alcali n'est d'ailleurs nullement nécessaire pour détacher le chlore, qui se trouve uni à la molécule dans un état tel qu'il réagit intégralement et instantanément avec le nitrate d'argent en milieu nitrique.

(2) L. G. Maillard : Dosage de l'arsenic dans les composés cacodyliques volatils (*Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. 25, p. 192-193.)

et spécialement imaginée pour les substances dont la décomposition peut fournir des produits volatils de la série cacodylique, ce qui est ici le cas. La substance est pesée dans un petit tube, qu'on introduit dans un flacon de 150 cc. contenant d'avance 3 gr. de persulfate d'ammonium, 30 cc. d'eau et 10 cc. d'acide sulfurique : à mesure que se dissout la substance, elle est oxydée avec production d'acide cacodylique, et lorsqu'on ouvre le flacon au bout de quelques minutes, toute odeur cacodylique a disparu jusqu'à la dernière trace.

La minéralisation nitro-sulfurique a été poussée jusqu'à l'obtention d'un produit parfaitement incolore, ce qui est assez long, à cause de la résistance de l'alcaloïde. La pesée finale a porté sur le pyroarséniate de magnésium.

I. — $0^{gr},8773$ de substance ont fourni $0^{gr},2848$ de pyroarséniate $As^2O^7Mg^2$, contenant $0^{gr},1375$ d'arsenic. — As = 15,67 0/0.

II. — $0^{gr},8610$ de substance ont fourni $0^{gr},2749$ de pyroarséniate, contenant $0^{gr},1327$ d'arsenic. — As = 15,41 0/0.

Dosage de la cinchonine. — La prise d'essai est dissoute dans l'eau *légèrement chlorhydrique*, introduite dans un entonnoir à boule, et ainsi épuisée trois fois par le chloroforme, *en réaction acide*, pour éliminer les produits cacodyliques susceptibles de passer dans le chloroforme. C'est alors seulement que la solution chlorhydrique est alcalinisée par l'ammoniaque, et la cinchonine est extraite par le chloroforme (4 épuisements). La solution chloroformique est évaporée doucement dans un cristallisoir taré ; on sèche à 105° et on pèse.

I. — $0^{gr},7608$ de substance ont fourni $0^{gr},5237$ de cinchonine. — Cinchonine = 68,84 0/0.

II. — $0^{gr},7659$ de substance ont fourni $0^{gr},5251$ de cinchonine. — Cinchonine = 68,56 0/0.

Nature et propriétés du corps. — Des analyses il résulte manifestement que le corps est formé par l'union de 1 molécule de chlorure de cacodyle et 1 molécule de cinchonine, répondant à la formule $C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl$:

	Calculé.	Trouvé.		
Chlore	8.16	8.48	8.52	8.48
Arsenic	17.25	15.67	15.41	»
Cinchonine	67.68	68.84	68.36	»

Les chiffres de chlore, très concordants entre eux, sont un peu supérieurs à la théorie, et nous croyons pouvoir attribuer ce fait à la fragilité du composé, très aisément dissociable, et très sensible

à l'action de l'eau, même de l'humidité atmosphérique. Le chlorure de cacodyle, que tend à libérer la dissociation du composé additif, est hydrolysé en oxyde de cacodyle et acide chlorhydrique :

$$2(CH^3)^2AsCl + H^2O = (CH^3)^2As.O.As(CH^3)^2 + 2HCl$$

L'oxyde de cacodyle s'échappe dans l'atmosphère, ce qui diminue le poids initial de la substance, tandis que l'acide chlorhydrique reste intégralement fixé sur la cinchonine (à l'état de chlorhydrate), ce qui élève la teneur relative en chlore.

Corrélativement et pour la même raison, la teneur relative en cinchonine est aussi légèrement élevée.

Au contraire, le même phénomène hydrolylique envoie dans l'atmosphère un peu d'oxyde de cacodyle, et diminue la teneur en arsenic. De là vient que les chiffres d'arsenic sont inférieurs à la théorie ; et à cette cause d'erreur s'en ajoute une autre provenant de pertes difficilement évitables lors de la longue attaque nitro-sulfurique nécessaire à la destruction de l'alcaloïde.

Mais les écarts analytiques sont trop minimes pour laisser place à la moindre hésitation sur la composition du corps, dont la formule est certainement $C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl$.

Une question très intéressante est celle du mode de liaison de l'arsenic dans la molécule. On aurait pu espérer que la fixation du groupement monovalent $(CH^3)^2As$- d'une part, et de l'atome Cl- d'autre part, se ferait sur la double liaison de la chaine latérale vinylique que porte le noyau quinuclidique de la cinchonine. Ainsi aurait pris naissance une « diméthylarsé-chlorocinchonine » comparable aux hydrobromo-, hydroiodo- et oxydihydro-cinchonines déjà connues et qui ont fait tout récemment l'objet des nouvelles et fort intéressantes recherches de M. E. Léger (1).

Mais il nous semble qu'il n'en est rien, et que la molécule de chlorodiméthylarsine doit être simplement additionnée par l'un des deux atomes d'azote de la cinchonine : le composé obtenu par cette fixation de Cl- d'une part, et du groupement $(CH^3)^2As$- d'autre part, serait ainsi, par sa structure, comparable tout simplement à un iodométhylate. Ce qui nous conduit à cette opinion, c'est l'état sous lequel se trouve le chlore, directement décelable par les réactifs, qui donne instantanément un chlorure au contact des alcalis en solution étendue, et qui donne instantanément un

(1) Voir dans le *Bulletin de la Société chimique*, années 1918 et 1919, la belle série des mémoires de M. E. Léger, parus pendant l'exécution de nos propres recherches (1918).

massif précipité de chlorure d'argent lorsqu'on projette quelques parcelles de la substance dans une solution de nitrate d'argent. Ces propriétés nous semblent peu compatibles avec la liaison du chlore au carbone, et sont au contraire celles d'un chlorure d'ammonium composé.

Chacun des deux atomes d'azote de la cinchonine possède-t-il pour son compte la faculté de s'additionner une molécule de chlorure de cacodyle? Nos analyses répondent négativement à cette question, en montrant que la molécule de cinchonine fixe *une seule* molécule de chlorure de cacodyle, et non point deux. Des deux noyaux quinoléique et quinuclidique, quel est celui qui fixe le chlorure de cadodyle? Nous ne nous sommes pas attachés à résoudre cette question.

Nous avons déjà signalé l'action décomposante de l'eau. L'eau parait dissoudre instantanément la substance, mais il se dégage en même temps une intense odeur cacodylique qui témoigne de la décomposition. L'alcool, l'acétone, ne paraissent altérer que peu le composé, le chloroforme pas du tout. Le chloroforme est un excellent dissolvant; lorsqu'on fait cristalliser la substance dans ce véhicule *par saturation à chaud et refroidissement*, on obtient de fines aiguilles blanches qui, débarrassées de l'eau mère par expression entre des doubles de papier, n'ont pas d'odeur cacodylique et paraissent stables.

Nous avons procédé au dosage de l'arsenic dans ces aiguilles cristallisées au sein du chloroforme *chaud*.

III. — $0^{gr},8606$ de substance ont fourni $0^{gr},2907$ de pyroarséniate, contenant $0^{gr},1403$ d'arsenic. — As = 16,30 0/0.

Ces aiguilles sont donc bien identiques au produit initial.

Au contraire, si au lieu de faire la cristallisation dans le chloroforme par saturation à chaud et refroidissement, on abandonne à l'*évaporation spontanée* une solution chloroformique, et cela *à la température du laboratoire*, on obtient d'assez gros cristaux durs et transparents, qui contiennent du chloroforme de cristallisation et répondent à la formule $C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl + 2CHCl^3$.

B. — Cristaux $C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl + 2CHCl^3$.

Préparation et propriétés. — Ces cristaux ont été obtenus par évaporation spontanée de la solution chloroformique du corps précédent, à la température du laboratoire. En les soumettant à l'oxydation persulfurique pour le dosage de l'arsenic, on perçoit, à l'ouverture du flacon, une odeur chloroformique bien nette, et

on remarque, au fond du flacon, des gouttelettes qui ne sont autre chose que du chloroforme libéré.

En raison de la facilité avec laquelle la cinchonine et le chlorure de cacodyle s'unissent directement, même en l'absence de tout dissolvant, nous nous sommes demandé si la présence d'un dissolvant, le chloroforme, ne rendrait pas encore plus simple l'obtention du composé. Il suffit de dissoudre la cinchonine dans la quantité nécessaire de chloroforme, puis de verser du chlorure de cacodyle en léger excès par rapport à la quantité équimoléculaire, pour obtenir en quelques minutes, après quelques agitations, la dissolution de ce chlorure de cacodyle. La combinaison est alors réalisée, à froid, et il suffit d'abandonner à l'évaporation spontanée pour obtenir les cristaux durs et transparents $C^{19}H^{22}N^2O, (CH^3)^2AsCl + 2CHCl^3$.

Ces cristaux conservent leur transparence pendant plusieurs semaines ou même plusieurs mois suivant qu'ils sont placés dans un flacon plus ou moins bien clos, puis il s'effleurissent et deviennent peu à peu blancs et opaques. En tube scellé, ils se conservent transparents.

Les cristaux essayés au bloc foisonnent assez vivement vers 110°, puis la poudre blanche résiduelle fond aux environs de 155°.

Dosage du chlore total. — Le chlore a été isolé de la matière organique par calcination au rouge avec la chaux exempte de chlore. Dans nos premières analyses nous mélangions au mortier la prise d'essai avec un grand excès de chaux, ce mélange prenant place entre deux colonnes de chaux dans un tube horizontal. Mais une odeur de chloroforme se développant au cours du broyage nous a fait craindre des pertes, et de fait, les chiffres de chlore total ainsi trouvés (34,22 0/0 et 35,59 0/0) se montraient inférieurs à la théorie.

Nous avons donc maintenu la substance, pulvérisée et pesée, dans un petit tube (long de 2 cm. environ et large de 8-10 mm.) que nous insérions entre deux colonnes de chaux dans le tube à combustion, la substance étant même recouverte d'un opercule en papier mince pour l'empêcher de s'échapper du petit tube et de venir prématurément au contact de la chaux. L'opération donne alors d'excellents résultats, la volatilité du corps l'amenant aisément au contact de la chaux préalablement portée au rouge. La seule précaution à prendre est de se débarrasser de la quinoléine qui se condense vers l'orifice du tube, et que l'on chauffe avec un brûleur pour la volatiliser ou la carboniser. Le contenu du tube, mis en

solution nitrique; est titré par l'argent décinormal et le sulfocyanate.

I. — 0gr,4402 de substance fournissent le chlore nécessaire à la précipitation de 47cc,6 d'argent décinormal, soit 0gr,1687 de chlore. — Cl = 38,32 0/0.

II. — 0gr,4402 de substance fournissent le chlore nécessaire à la précipitation de 46cc,6 d'argent décinormal, soit 0gr,1652 de chlore. — Cl = 37,53 0/0.

Dosage du chlore cacodylique. — Nous avons vu que le chlore provenant du chlorure de cacodyle reste, même après sa fixation sur la cinchonine, directement précipitable par le nitrate d'argent.

Dans un ballon jaugé de 150 cc. on introduit 20 cc. de nitrate d'argent décinormal et 5 cc. d'acide nitrique pur, puis on y fait tomber la substance pulvérisée. On agite; on écrase avec une baguette les grumeaux qui tombent au fond du ballon, puis on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge, et on filtre après 10 minutes de contact et plusieurs agitations. Sur 125 cc. du filtrat, on fait un titrage au sulfocyanate.

Le même échantillon qui avait servi au dosage du chlore total nous a donné les chiffres suivants :

I. — 0gr,4449 de subst. contiennent le chlore nécessaire à la précipitation de 8cc,35 d'argent décinormal, soit 0gr,0296 de chlore. — Cl = 6,65 0/0.

II. — 0gr,4328 de subst. contiennent le chlore nécessaire à la précipitation de 8cc,2 d'argent décinormal, soit 0gr,0291 de chlore. — Cl = 6,70 0/0.

Ces chiffres de chlore sont trop forts, parce que la substance analysée contenait un peu de chlorhydrate de cinchonine, par suite de la décomposition hydrolytique du composé additif, décomposition dont il a été parlé plus haut. Une autre préparation a fourni les chiffres des analyses III et IV :

III. — 0gr,4556 de subst. contiennent le chlore nécessaire à la précipitation de 8cc,05 d'argent décinormal, soit 0gr,0286 de chlore. — Cl = 6,28 0/0.

IV. — 0gr,4401 de subst. contiennent le chlore nécessaire à la précipitation de 7cc,8 d'argent décinormal, soit 0gr,0276 de chlore. — Cl = 6,27 0/0.

Ces chiffres de chlore décelable à l'argent sont encore trop élevés par rapport au chlore cacodylique appartenant véritablement au composé $C^{19}H^{22}N^{2}O,(CH^{3})^{2}AsCl + 2\,CHCl^{3}$, et dont le chiffre théorique serait 5,26 0/0. Ici encore le produit contenait un peu de chlorhydrate de cinchonine.

Dosage du chlore chloroformique. — Le chlore appartenant au chloroforme est la différence des chiffres du chlore total (38,32 0/0 ou 37,53 0/0) et du chlore directement décelable à l'argent (6,65 0/0 ou 6,70 0/0) déterminés sur le même échantillon.

Si l'on fait la différence des moyennes (37,925 et 6,675) ou trouve pour le chlore chloroformique 31,25 0/0, la théorie pour 2 molécules $CHCl^3$ étant 31,59. Aucun doute ne saurait exister sur la composition des cristaux.

Dosage de la cinchonine. — Ce dosage a été fait par la même technique que pour la substance exempte de chloroforme de cristallisation.

I. — $0^{gr},7456$ de substance ont fourni $0^{gr},4041$ de cinchonine, ce qui représente une teneur de 54,20 0/0. Mais la substance analysée était souillée de chlorhydrate de cinchonine, ce qui est montré par les dosages de chlore (6,65 et 6,70 0/0, moyenne 6,675, au lieu de la théorie 5,26). Une partie de la cinchonine trouvée provient donc de ce chlorhydrate accessoire, et la fraction imputable au composé véritable est seulement de $54,20 \frac{5,26}{6,675} = 42,71$ 0/0.

II. — $0^{gr},7550$ de substance ont fourni $0^{gr},4150$ de cinchonine, soit une teneur de 54,97 0/0. Par la même correction que précédemment, ou trouve que la fraction réellement attribable à la substance étudiée est $54,97 \frac{5,26}{6,675} = 43,32$ 0/0.

De chiffres ainsi déterminés on ne saurait exiger une grande précision. Aussi doit-on considérer qu'ils concordent suffisamment avec la théorie 43,69 0/0.

Dosage de l'arsenic. — Le dosage de l'arsenic a été tenté, comme pour la substance exempte de chloroforme, au moyen de la méthode par voie humide qui repose sur l'emploi du persulfate. Le produit, contenant l'acide cacodylique, était ensuite soumis a la destruction nitro-sulfurique. Mais nous n'avons obtenu que des chiffres notablement inférieurs à la théorie, probablement parce que l'attaque nitro-sulfurique avait été conduite d'une manière insuffisamment ménagée, à ce qu'il nous a paru.

Nous nous sommes alors inspirés d'une technique qui avait donné de très bons résultats à M. L. Barthe (1) pour la minéra-

(1) L. Barthe : Sur la caractérisation et le dosage de l'arsenic dans les molécules organiques seules ou mélangées à des matières organisées (*Bull. Soc. Pharmacie Bordeaux*, t. 54, p. 340-348, août-décembre 1914). — Voir aussi L. Barthe : *Toxicologie chimique*, p. 146-148, Paris, 1918.

lisation du cacodylate et du méthylarsinate d'antipyrine, technique consistant à se débarrasser d'abord de l'alcaloïde, pour libérer alors l'arsenic du cacodylate restant, grâce à un chauffage ménagé avec l'acide sulfurique. Nous avons donc placé dans une ampoule à robinet le liquide résultant de l'oxydation persulfurique, nous avons alcalinisé par l'ammoniaque pour libérer la cinchonine (ou les substances basiques provenant de son altération) et nous avons épuisé au chloroforme à quatre reprises. La partie aqueuse, où l'arsenic avait dû demeurer, pensions-nous, à l'état de cacodylate, a été concentrée, introduite dans un matras avec un excès d'acide sulfurique, et modérément chauffée pendant 2 heures, en conformité aussi exacte que possible au travail de M. L. Barthe sur le méthylarsinate d'antipyrine (2).

Or l'arsenic retrouvé a été fort déficitaire. Mais nous nous empressons de dire que nous n'entendons en rien incriminer la technique de M. Barthe, pensant que nous-mêmes avons commis une faute. L'enlèvement des alcaloïdes par un assez grand volume de chloroforme, à quatre reprises, a dû entraîner une fraction notable du cacodylate d'ammonium, contrairement à ce que nous avions d'abord pensé. Si nous avions eu loisir de reprendre les essais, nous eussions éliminé autant que possible les produits alcaloïdiques par simple filtration après addition d'ammoniaque.

Mais nous n'avons pas cru devoir nous attarder davantage, la formule des cristaux nous paraissant hors de doute, notamment par le dosage du chlore chloroformique qui répond exactement à $2CHCl^3$.

C. — Action décomposante de l'éther. Chlorhydrate basique de cinchonine, cristallisé anhydre.

L'éther est un mauvais dissolvant du composé additif $C^{19}H^{22}N^2O$, $(CH^3)^2AsCl$ formé par la cinchonine et le chlorure de cacodyle. Bien plus, l'éther ajouté en grande quantité à une solution chloroformique de ce composé, détermine un précipité ou un trouble abondant.

On peut même observer un phénomène intéressant lorsque, à la solution chloroformique assez étendue du corps, on ajoute de l'éther ordinaire (plusieurs volumes) jusqu'à léger trouble *commençant*. En quelques heures on voit se former sur les parois du vase de belles houppes d'aiguilles chatoyantes qui peuvent

(2) L. Barthe : Méthylarsinate d'antipyrine (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, t. 54, p. 348-353, août-décembre 1914).

atteindre 1 cm. de longueur ou davantage. Nous pensions d'abord retrouver notre composé inaltéré, l'action de l'éther eût alors été un excellent moyen de purification. Mais nous avons dû nous convaincre que ces belles aiguilles cristallines sont *exemptes d'arsenic* : l'action de l'éther a donc provoqué le départ de la molécule cacodylique.

En revanche les cristaux ne sont pas exempts de chlore. Le *dosage du chlore* a été fait d'abord directement en milieu nitrique, sans destruction de l'alcaloïde, par l'argent décinormal et le sulfocyanate :

I. — $0^{gr},3105$ de subst. contiennent le chlore nécessaire à la précipitation de $9^{cc},2$ d'argent décinormal, soit $0^{gr},0326$ de chlore. — Cl = 10,50 0/0.

Le dosage du chlore ne donne pas de résultats plus élevés lorsqu'on le pratique après avoir calciné la prise d'essai avec 10 gouttes de lessive de soude et 3 gr. du mélange à parties égales de NO^3K et CO^3Na^2.

II. — $0^{gr},3551$ de subst. contiennent le chlore nécessaire à la précipitation de $10^{cc},3$ d'argent décinormal, soit $0^{gr},0365$ de chlore. — Cl = 10,28 0/0.

Si l'on cherche à quel sel de cinchonine peut correspondre cette teneur en chlore, on trouve qu'il s'agit du *chlorhydrate basique* $C^{19}H^{22}N^2O, HCl$ *cristallisé anhydre*, dont la teneur théorique est 10,72 0/0, alors que le chlorhydrate basique ordinaire $C^{19}H^{22}N^2O.HCl + 2H^2O$ ne comporte que 9,67 0/0 de chlore.

Pour contrôler l'identité de notre corps, nous avons préparé un échantillon témoin en saturant par un léger excès de cinchonine pure, à chaud, de l'acide chlorhydrique dilué, abandonnant en flacon clos pendant 2 jours, filtrant, évaporant à sec. Le chlorhydrate basique ainsi obtenu se dissout aisément dans le chloroforme ; l'addition de plusieurs volumes d'éther donne le lendemain de magnifiques houppes d'aiguilles dont l'aspect est identique à celui de notre corps.

Ces aiguilles sont bien le *monochlorhydrate* $C^{19}H^{22}N^2O,HCl$, ainsi que nous a permis de le contrôler le dosage du chlore, fait directement en milieu nitrique sans calcination préalable.

I. — $0^{gr},2927$ de subst. contiennent le chlore nécessaire à la précipitation de $8^{cc},65$ d'argent décinormal, soit $0^{gr},0307$ de chlore. — Cl = 10,49 0/0.

II. — $0^{gr},3038$ de subst. contiennent le chlore nécessaire à la précipitation de $9^{cc},0$ d'argent décinormal, soit $0^{gr},0319$ de chlore. — Cl = 10,50 0/0.

Il y a donc identité entre notre corps et le monochlorhydrate de cinchonine cristallisé anhydre, non seulement au point de vue des solubilités dans le chloroforme et l'éther, mais aussi quant à la teneur en chlore.

Cette identité a été contrôlée encore par les points de fusion. L'échantillon témoin de monochlorhydrate authentique fond, au bloc, à 181°, alors que notre corps trouvé dans l'éther fond à 180-181°. Le mélange à parties égales du corps étudié et du témoin fond à 181° : il s'agit donc bien d'une seule et même substance.

Le simple séjour de quelques heures (quelques minutes suffisent même pour observer le début du phénomène) dans l'éther à la température ordinaire a donc produit la séparation du cacodyle, tandis que le chlore est resté fixé sur l'alcaloïde, à l'état de chlorhydrate. C'est vraisemblablement à la petite quantité d'eau contenue dans l'éther (produit commercial employé sans précautions spéciales) que l'on peut attribuer ce phénomène, qui résulterait d'une décomposition hydrolytique :

$$2R\equiv N\begin{cases}As(CH^3)^2\\Cl\end{cases} + H^2O = 2R\equiv N\begin{cases}H\\Cl\end{cases} + [(CH^3)^2As]^2O$$

L'éther qui a donné naissance aux cristaux de monochlorhydrate sent fortement l'oxyde de cacodyle; mais cette odeur s'atténue assez vite et disparaît entièrement si on conserve quelque temps la solution éthérée. En distillant celle-ci, on obtient un résidu dont la solution aqueuse, inodore, prend une forte odeur cacodylique par contact prolongé avec le réactif hypophosphoreux de Bougault : il semble évident que la substance en question n'est autre que l'acide cacodylique, mais comme sa formation n'est que secondaire, nous ne nous y sommes pas attardés.

Conclusions

Le chlorure de cacodyle se combine aisément à la cinchonine soit directement, soit en solution chloroformique, pour donner la combinaison équimoléculaire $C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl$.

Recueillie par évaporation de la solution chloroformique à la température ordinaire, cette combinaison retient du chloroforme de cristallisation, et les cristaux répondent à la formule $C^{19}H^{22}N^2O,(CH^3)^2AsCl + 2CHCl^3$.

Très soluble dans le chloroforme, la combinaison est décomposée par l'addition d'éther ordinaire, d'où cristallise anhydre le

chlorhydrate basique de cinchonine $C^{19}H^{22}N^2O,HCl$, tandis que de l'oxyde de cacodyle est mis en liberté. Cette décomposition est vraisemblablement due à la petite quantité d'eau que contient l'éther commercial.

Au contact de l'eau, la combinaison est instantanément décomposée, avec dégagement d'oxyde de cacodyle.

Dans le composé additif, le chlore provenant du chlorure de cacodyle est instantanément et intégralement décelable à l'argent, ce qui ne permet pas de le considérer comme lié au carbone, mais bien à l'azote. La molécule $(CH^3)^2AsCl$ ne s'est donc pas fixée sur la double liaison du chaînon vinylique greffé au noyau quinuclidique (1), mais bien sur l'un des deux atomes d'azote de l'alcaloïde.

Remarque.

En parcourant la bibliographie, on constate que S. Fränkel et P. Löwy (2) ont essayé de combiner le trichlorure d'arsenic $AsCl^3$ avec la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et la 8-oxyquinoléine. En mélangeant les substances dissoutes dans l'éther acétique, ces auteurs ont réussi à obtenir des combinaisons équimoléculaires telles que $C^9H^7N,AsCl^3$.

Mais ces produits d'addition « se décomposent déjà par l'eau seule, de même que par les alcalis, en base, acide chlorhydrique, et trioxyde d'arsenic ». Bien que plus simples tant sous le rapport de la molécule arsenicale que sous celui de la base organique, ces combinaisons sont donc aussi instables que notre composé additif de cinchonine et de chlorure de cacodyle.

Nous avons eu la curiosité de savoir comment S. Fränkel et P. Löwy s'y étaient pris pour doser dans leurs substances la base, le chlore, et surtout l'arsenic qui nous a donné à nous-mêmes tant de souci, arsenic beaucoup plus facile d'ailleurs à doser dans le cas de ces auteurs que dans le nôtre, puisqu'il n'était pas engagé dans une molécule organique.

Or, nous avons dû constater, non sans quelque surprise, que

(1) Ce défaut de fixation à la double liaison n'a pas lieu de nous surprendre. En effet, les combinaisons additives connues sont celles que forment les hydracides eux-mêmes, mais non les *sels* de ces hydracides. Du moins M. E. Léger a-t-il eu l'obligeance de nous confirmer qu'il n'avait jamais préparé de composés additifs de la cinchonine avec les chlorures, bromures, iodures, et qu'il n'était pas à sa connaissance que de tels composés eussent été obtenus d'autre part.

(2) S. Fränkel u. P. Löwy : Ueber Arsen-Verbindungen der Chinolin-Gruppe (*Ber. d. d. chem. G.*, 1913, t. **46**, p. 2546-2550).

pour établir leurs formules, ces auteurs n'ont donné, ni le dosage de l'arsenic, ni celui de la base, ni celui du chlore, *mais seulement* l'acidité révélée par le contact de la substance avec les alcalis, acidité qu'ils expriment en HCl et d'où ils déduisent le chlore des composés tels que $C^9H^7N,AsCl^3$.

N° 90. — Dosage rapide de l'antimoine dans le plomb antimonieux; par L. BERTIAUX.

(00.7.1920).

Cette méthode s'applique aux alliages blancs et métaux antifriction.

Après de nombreux essais, nous avons réussi à mettre au point une méthode de dosage rapide de l'antimoine qui donne des résultats précis.

Les méthodes connues sont toutes basées sur l'attaque par SO^4H^2 concentré et le dosage, en présence ou non de HCl, au moyen de MnO^4K; ce réactif est ajouté jusqu'à coloration rose persistante; quelquefois, MnO^4K est ajouté en excès, lequel excès est déterminé d'autre part et retranché de la quantité de MnO^4K initiale.

L'inconvénient, dans toutes ces méthodes, c'est que le sulfate antimonique formé, peu soluble, enrobe une quantité non négligeable de sulfate antimonieux, lequel échappe à l'analyse, surtout en présence d'une quantité importante de plomb ou d'étain.

Nos recherches ont eu pour but de trouver une méthode s'appliquant en présence d'une quantité quelconque de plomb ou d'étain; le bismuth et le cuivre n'influencent pas les résultats (1).

Principe de la méthode.

Si, dans les méthodes déjà indiquées nous ajoutons une quantité importante de HCl avant le titrage au MnO^4K, la réaction finale ordinaire (coloration rose persistante) ne peut plus être visible parce que MnO^4K en excès se décompose :

$$MnO^4K + 8HCl = 4H^2O + KCl + MnCl^2 + 5Cl$$

Dans la présente méthode nous utilisons cette dernière réaction;

(1) A condition que la coloration du cuivre ne vienne pas masquer la réaction finale.

les traces de chlore libre réagissent sur une solution faible d'orangé Poirrier (1) qui se décolore instantanément.

L'attaque se fait par SO^4H^2 en présence de SO^4K^2 ou SO^4Na^2; le bisulfate formé donne une attaque plus complète, surtout en présence de cuivre.

Les sulfates sont additionnés d'eau, de HCl et de quelques gouttes d'orangé Poirrier et le permanganate est versé goutte à goutte jusqu'à décoloration.

$$5Sb^2O^3 + 4MnO^4K = 5Sb^2O^5 + 4MnO + 2K^2O$$

Mode opératoire.

Peser 5 gr. de matière, les introduire dans un ballon en verre mince de 500 cc. environ, ajouter 10 gr. de SO^4K^2 sec (ou SO^4Na^2 sec), puis 40 cc. de SO^4H^2 concentré (2); chauffer sur un bon brûleur, éliminer le soufre formé, puis laisser refroidir.

Ajouter avec précaution 200 cc. d'eau, agiter, puis faire refroidir; ajouter encore 50 cc. d'HCl, puis 2 gouttes d'une solution à 1 gr. par litre d'orangé Poirrier; agiter, puis titrer au MnO^4K (solution à $5^{gr},7$ par litre) jusqu'à décoloration de l'orangé. L'écoulement du MnO^4K doit se faire plus lentement que pour le dosage du fer; on doit pouvoir compter les gouttes qui tombent de la burette.

La solution doit être agitée constamment pendant l'addition du MnO^4K.

$$\text{Titre en fer du } MnO^4K \times 1,0714 = \text{titre en Sb}$$

Dans cette méthode le fer est dosé en même temps que Sb; il est facile d'en déterminer rapidement la quantité par colorimétrie en présence de sulfocyanure d'ammonium, dans la solution qui a servi au titrage de Sb.

La présence d'arsenic n'influe pas sur les résultats.

A la place du MnO^4K on peut employer une solution de bromate de potasse titrée (une solution à $4^{gr},6343$ de sel par litre correspond à 10 gr. par litre de Sb); la décoloration de l'orangé Poirrier se fait dans les mêmes conditions qu'avec MnO^4K; on obtient un chiffre global de Fe + As + Sb duquel on retranche le chiffre en fer (dosé par colorimétrie en présence de sulfocyanure d'ammo-

(1) D'autres matières colorantes peuvent être encore employées (bleu indigo, etc...)

(2) Pour 10 gr. de matière, employer 60 cc. SO^4H^2.

niuu) et en arsenic (dosé sur une prise d'essai spéciale après distillation).

$$3Sb^2O^3 + 2BrO^3K = 3Sb^2O^5 + 2KBr$$

(Laboratoire Central des Usines de la Compagnie Française des Métaux.)

BIBLIOGRAPHIE

Manuel de Chimie analytique, t. I. Analyse qualitative. 2e édition française de l'ouvrage de **F. P. TREADWELL** revue et refondue par **Marcel BOLL**. Editeur : Dunod; 1920.

L'éloge de l'ouvrage de Treadwell n'est plus à faire et nous pourrions nous contenter d'annoncer cette 2e édition française, si des modifications n'y avaient été introduites par M. Boll.

Les notions théoriques, loi d'action de masse, ionisatiou, etc., y ont été non seulement plus développées que dans l'ouvrage primitif, mais, en outre, la formulation ionique des réactions a été introduite dans le corps même de l'œuvre et remplace les réactions qui y étaient écrites à la manière courante. Toutefois, pour ne pas trop dépayser les chimistes à qui cette notation n'est pas familière, on a laissé en note les anciennes formules, ce qui n'est pas sans alourdir un peu l'ouvrage.

Mais cette substitution de formules ne peut pas s'effectuer mécaniquement et exige une critique très avertie des réactions. Voici quelques exemples qui montreront les inconvénients d'une application hâtive.

Quand Treadwel écrit : les solutions de $FeCl^3$ sont jaunes .... les solutions des sels ferriques sont jaunes ou brunes, il est inexact de traduire : l'ion Fe^{+++} est jaune ou jaune brun.

Quand un sel métallique hydrolysable fournit un précipité de l'hydrate par ébullition avec un hyposulfite alcalin, on ne doit pas attribuer ce phénomène à « l'anion hyposulfureux », car non seulement il se produira avec tous les sels alcalins d'acides faibles, mais en outre l'ion hyposulfureux est décomposé totalement dans cette réaction. Une erreur analogue a lieu avec « l'anion borique », pour lequel l'auteur décrit une réaction d'hydrolyse sur $HgCl^2$,

caractéristique de l'ion $(OH)^-$ provenant de la solution de borax mais nullement de l'anion mis en cause.

Il est tout aussi dangereux d'effectuer un remaniement incomplet et de garder dans certains cas l'ancienne notation avec les explications fantaisistes qu'elle permet, mais qui seraient inacceptables avec la notation ionique.

C'est ainsi que le phénomène d'oxydation du chlorure stanneux à l'air est noté $4Cl^2Sn + O^2 + 2H^2O \rightarrow 4Sn(OH)Cl + 2Cl^2$ puis $Cl^2Sn + Cl^2 \rightarrow Cl^4Sn$ et enfin $6Cl^2Sn + O^2 + H^2O \rightarrow Cl^4Sn + 4Sn(OH)Cl$. Le démembrement de la réaction avec séparation du chlore est inadmissible et l'état final du système est faux, d'abord parce que Cl^4Sn est extrêmement hydrolysé en solution, et ensuite parce que l'oxydation ne s'arrête nullement au taux fixé par la formule et va jusqu'à la transformation totale : stanneux en stannique.

Enfin on remarquera que la refonte de l'ouvrage aurait pu avantageusement être poussée plus loin : d'abord en enlevant les formidables erreurs de traduction qui ont rendu la 1re édition célèbre dans les laboratoires; les tout nouveaux débutants pourront encore prendre le Pirée pour un homme avec la méthode Lametta ou la réaction d'Hépar, s'étonner de « l'éclat éblouissant » de l'oxyde de magnésium (Weisses stark leuchtendes Magnesiumoxyd) apprendre que NaCl est « irrégulièrement » (aüsserordentlich) répandu dans la nature, confondre la giobertite et la magnésite, etc.;

en supprimant des renseignements inutiles tels que la composition du gaz de Zürich à l'occasion de la constitution de la flamme du bec Bunsen, ou la liste des eaux minérales allemandes contenant du lithium;

en n'hésitant pas à corriger l'auteur lui-même; en particulier lorsqu'il se livre à la manie allemande des formules de constitution fantaisistes (p. 124, 143, 272) ou lorsqu'il admet des hydrates métalliques qui n'ont jamais existé que sur le papier : hydrates siliciques, titaniques, manganiques.

Ces critiques de détail ne doivent pas faire oublier que l'ensemble est excellent, que depuis longtemps et à juste titre l'ouvrage de Treadwell est un des traités les plus appréciés des analystes, et que M. Boll a dû exécuter un considérable travail de mise au point pour moderniser l'œuvre du savant professeur de Zürich.

V. AUGER.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

La Chimie physique en 1918; A. PINKUS (*J. chim. phys.*, t. **17**, p. 425-517; 11.1919). — Revue. A. BOUCHONNET.

Méthode de calcul des limites dans les phénomènes physico-chimiques; M. PRUDHOMME (*J. chim. phys.*, t. **17**, p. 337-382; 11.1919). — L'équ. qui représente un phénomène physico-chimique à 2 variables, tendant simultanément l'une et l'autre vers une limite fixée, ne se vérifie généralement que jusqu'à une certaine distance de cette limite. L'aut. a indiqué une méthode pour calculer la T critique uniquement au moyen de la tension superficielle. Les 2 variables suivent une relation linéaire et l'une d'elles a zéro pour limite. A. BOUCHONNET.

Sur les constantes critiques (à propos d'une note de W. R. Fielding). Température critique de l'acide bromhydrique; E. MOLES (*J. chim. phys.*, t. **17**, p. 415-424; 11.1919). — On a indiqué des formules empiriques différentes pour le calcul de la pression critique (par ex. celles de Dutoit et Friderich et celle de Walden). Cependant celle proposée par Fielding est si simple que l'auteur a jugé intéressant de la vérifier pour les éléments dont on connaît suffisamment bien les constantes critiques. Les nombres trouvés ne semblent pas justifier la formule de Fielding. Quant aux composés inorganiques, la validité de la formule est encore plus douteuse parce que les données nécessaires manquent. La T critique de HBr est 89°,80; la représentation graphique en fonction du rapport des volumes conduit au même nombre.

A. BOUCHONNET.

L'association moléculaire des composés du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, déduite du point d'ébullition et du poids spécifique à cette température; W. P. JORISSEN (*J. chim. phys.*, t. **18**, p. 25-27; 2.1920). — Pour les composés de C, H et O, dont on connaît le poids spécifique au p. éb., on peut, au moyen de cette grandeur, calculer s'il y a des mol. associées. La relation à employer dans ce but peut être déduite de deux formules empiriques de Groshaus. A. BOUCHONNET.

Pouvoirs floculants de quelques électrolytes (Nombre d'opacité; Mlle N. BACH (*J. chim. phys.*, t. **18**, p. 46-64; 2.1920). — L'aut. a élaboré une nouvelle méthode de mesure, permettant d'apprécier, avec une grande précision, le pouvoir floculant d'un électrolyte au moyen du trouble qu'il produit dans une sol. colloïdale. Le nombre de cc. de sa sol. normale qui provoque un trouble limite déterminé est dit *nombre d'opacité*. Le rapport des nombres d'opacité de deux électrolytes ne dépend que de la nature de la sol. colloïdale. Par définition, le rapport des pouvoirs floculants est égal à l'inverse du rapport des nombres d'opacité. Tous les nombres d'opacité ont été rapportés à celui de KCl, choisi comme unité. Les pouvoirs floculants relatifs des ions alcalins et des ions halogènes ont été mesurés. Un ion alcalin flocule d'autant mieux un colloïde négatif et protège d'autant mieux un colloïde positif qu'il est plus électropositif; un ion halogène flocule d'autant mieux un colloïde positif qu'il est plus électronégatif. Pour les ions halogènes, les différences entre les potentiels de décharge sont proport. aux différences entre les pouvoirs floculants.

A. BOUCHONNET.

Osmose et diffusion d'ions à travers un septum polarisé. (Schèmes physiques pour servir à l'étude de la nutrition cellulaire). (*J. chim. phys.*, t. **17**, p. 383-408; 11.1919). — Le point de départ de ces recherches a été l'étude d'un phénomène de polarisation dont le siège suit les membranes inertes lorsqu'elles séparent deux sol. d'électrolytes, acides ou basiques, d'inégale concentration. Cet état de polarisation, où n'intervient pas le débit d'une source extérieure au système, apporte dans les échanges entre les deux milieux que sépare le septum de très importantes perturbations. Il est en particulier la cause primordiale d'un processus d'osmose que conditionne un ensemble de facteurs électriques que l'aut. décrit en détail et qui est complètement distinct de l'osmose classique que régit la loi des gradients de concentration. C'est cet état électrique qui rend compte de la propriété remarquable qu'offrent les cellules vivantes d'être inégalement perméables aux anions et aux cations du milieu : c'est de lui que dépend pour une part essentielle leur nutrition minérale.

A. BOUCHONNET.

Sur la gélification de l'amidon dans l'eau froide en présence d'alcalis ou de sels neutres; A. REYCHLER (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 118-123; 4.1920). — La gélification de l'amidon

se fait très rapidement sous l'influence d'une sol. alcaline 1/7,5 *m*(KOH 0,75 0/0 — NaOH 0,53 0/0). Certains sels minéraux ou organiques possèdent la même propriété : ce sont en général des sels très sol. dans H^2O et dans C^2H^6O. Il y a cependant quelques exceptions : c'est ainsi que $CaCl^2$ n'a qu'une très faible action. L'auteur a divisé les sels étudiés en 3 groupes. Les uns n'exercent qu'une faible action gélifiante ; avec les produits du 2e groupe la réaction est moins nette qu'avec la soude ou la potasse ; enfin ceux du 3e groupe, pris à une concentration suffisante, gélifient instantanément l'amidon ou la fécule. U. COUSIN.

Identification d'explosifs par les températures critiques de solution (t. c. s.) ; L. CRISMER (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 28-35 ; 1.1920). — On peut appliquer à la détermination des explosifs la méthode des t. c. s. M. Crismer a étudié à ce point de vue plusieurs explosifs allemands et d'autres produits organiques. L'α-mononitronaphtaline fournit avec l'alcool éthylique à 95° une courbe de t. s. à région critique très étendue qui fixe la t. c. s. à 44°,1. Le trinitrotoluène (tolite) donne avec l'alcool absolu une courbe semblable où la t. c. s. est 96°,5. La tétranitrométhylaniline (tétryle) possède avec l'alcool absolu une t. c. s. égale à 105°. La détermination de t. c. s. peut être utilisée pour l'identification d'un explosif concurremment avec d'autres constantes P. F. Poids mol. par cryoscopie, etc. H. COUSIN.

Etudes physico-chimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins. — Recherches comparatives sur l'électrolyse des chlorures de sodium, de potassium et de lithium ; E. BRINER, Mlle A. TYKOCINER et B. ALFIMOFF (*J. chim. phys.*, t. **18**, p. 3-24 ; 2.1920). — En vue d'applications et de comparaisons basées sur la théorie de l'électrolyse des chlorures alcalins, telle qu'elle a été développée par Fœrster et Guye, les aut. ont procédé à plusieurs séries d'électrolyses de KCl et LiCl. Les recherches sur le LiCl comportent une étude de divers facteurs physiques, densités, viscosités, indices de réfraction, coefficients de transport et conductibilités. Les formules déduites de la théorie fournissent de bons résultats pour l'électrolyse de KCl ; elles s'appliquent aussi à l'électrolyse des sol. de LiCl, pour autant que leur conc en sel ne dépasse pas 5 mol. gr./L ; au-dessus leur emploi est exclu du fait de l'allure spéciale de la courbe des conductibilités, en fonction de la concentration. De la comparaison des électrolyses des 3 sels, NaCl, KCl et LiCl, il ressort que, confor-

mément aux prévisions théoriques, les rendements diminuent dans l'ordre KCl, NaCl, LiCl, soit dans l'ordre décroissant des vitesses de migration des ions métalliques. Dans l'étude rationnelle de l'électrolyse, il peut y avoir souvent avantage à se laisser guider par la notion de rendement instantané et à prendre en considération les valeurs numériques de facteurs physiques, tels que conductibilité et coeff. de transport. A. BOUCHONNET.

Détermination de la constante de dissociation de quelques acides minéraux; **E. BLANC** (*J. chim. phys.*, t. **18**, p. 28-45; 2.1920). — On trouvera dans ce mémoire : 1° le degré d'hydrolyse des sels suivants à diverses concentrations et à 25° : PO^3Na^2, AsO^4NaH^2, AsO^4Na^3, SeO^3Na^2, TeO^3HNa, TeO^3Na^2, TeO^4NaH, TeO^4Na^2, MoO^4K^2, TuO^4K^2; 2° les nouvelles constantes de dissociation suivantes à 25° :

$PO^3H^3 : K_2 = 2.10^{-5}$	$AsO^4H^3 : K_2 = 4.10^{-5}$	$AsO^4H^3 : K_3 = 6.10^{-9}$
$SeO^3H^2 : K_1 = 2.10^{-3}$	$SeO^3H^2 : K_2 = 5.10^{-8}$	$TeO^3H^2 : K_1 = 2.10^{-}$
$TeO^3H^2 : K_2 = 1.10^{-8}$	$TeO^6H^6 : K_1 = 6.10^{-7}$	$TeO^6H^6 : K_2 = 4.10^{-}$

3° les courbes de neutralisation ou de déplacement de ces acides ou de leurs sels qui montrent l'emploi que l'on peut faire de la volumétrie physico-chimique pour le dosage de ces corps.

A. BOUCHONNET.

Sur la synthèse de l'oxysulfure de carbone par l'étincelle électrique; **F. GONZALEZ** et **E. MOLES** (*J. chim. phys.*, t. **17**, p. 409-414; 11.1919). — Le mélange de vapeur de S et de CO très secs ne donne pas du COS par l'action de l'étincelle. Le résultat indiqué par Chevrier pourrait être expliqué par la présence d'une trace d'humidité qui sert à amorcer la réaction comme il arrive dans d'autres cas, par ex. pour le mélange CO + O dans des conditions analogues. CO est déc. par l'étincelle (dans les conditions décrites dans la présente note) en CO^2 et en C qui se dépose sur les électrodes. A. BOUCHONNET.

Nouvelle méthode d'analyse des wolframs; **J. ERLICH** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 102-103; 4.1920).

Orfila et l'affaire Lafarge; **G. DENIGÈS**; **réponse à M. le Professeur Balthazard** (*Bull. de la Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **55**, p. 18; 1.1920). — Article de polémique.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N. 91. — Sur le sulfure double colloïdal de fer et de sodium; par M. S. M. HORSCH.

(15.8.1920.)

La solution colloïdale vert émeraude qui se produit pendant la formation du sulfure de fer dans un milieu fortement alcalin, fut d'abord préparée par Rose (1), qui l'obtint en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de ferrate de potassium, et qui la caractérisa comme persulfure de fer, « probablement KS, FeS^3 ». Plus tard Frémy la décrivit comme sulfoferrate, ce qui fut contesté par Rosell (2) qui soutenait que la couleur verte est due au manganèse, contenu comme impureté. Ensuite L. L. de Konnick (3) la prépare en traitant des solutions des sels de fer avec un excès de sulfure de potassium et la présente comme sulfure de fer colloïdal. Enfin, Konschegg et Malfatti (4), dans un mémoire provisoire, en attribuent la formation à la solubilité de composés de fer les plus riches en soufre dans des alcalis caustiques, et la considèrent comme constituant probablement du sulfoferrate alcalin; ces derniers auteurs ne lui trouvent aucun rapport avec celle préparée par Rose, et pourtant il s'agit du même corps. Aussi ils n'ont pas pu déterminer quantitativement la composition de ce corps; leurs méthodes de préparation donnent d'ailleurs un produit plein d'impuretés, dont l'élimination par dialyse, extrêmement lente, provoque l'oxydation du composé primitif.

Nous avons préparé ce même corps, à l'état presque pur, en faisant passer de l'hydrogène sulfuré sur un mélange de soude caustique et d'oxyde de fer, fondu dans une nacelle de fer. Une

(1) *Pogg. Ann.*, t. **59**, p. 320.
(2) *J. Am. ch. Soc.*, 1897, t. **17**, p. 760.
(3) *Chem. Zentralblat*, 1906.
(4) *Zeitschr. f. anal. Ch.*, 1906, t. **45**.

masse de couleur vermillon fut produite, qui, dissoute dans l'eau, donna un liquide vert émeraude foncé; ce liquide fut d'abord filtré, puis soumis à la dialyse. Pour éviter l'oxydation nous avons protégé la surface de la solution par une couche de vaseline liquide, et nous avons employé de l'eau préalablement bouillie.

Même après l'élimination complète de l'excès du sulfure de sodium (réaction négative de Fischer) la solution a conservé inaltérée sa couleur vert émeraude; elle fut soumise à l'analyse après oxydation par l'eau de brome. Les résultats de plusieurs analyses sont suffisamment concordants :

1) $Na^{8,07}FeS^{5,02}$; 2) $Na^{8,3}FeS^{5,1}$; 3) $Na^{7,6}FeS^{4,7}$

Après environ 12 heures, ou encore instantanément en refroidissant à 0°, on obtient, d'une solution concentrée de ce corps, un hydrogel qui se dissout dans de l'eau chaude en donnant un liquide noir. Cet hydrogel se compose de monosulfure de fer, contenant par adsorption une petite quantité de sulfure de sodium. Plusieurs analyses de pareils hydrogels nous font admettre la composition moyenne $Na^2S, 2FeS$. En additionnant la solution aqueuse chaude de cet hydrogel, de chlorure d'ammonium, on précipite du sulfure de fer insoluble et ne contenant aucune trace de Na^2S.

Si dans la solution noire d'un pareil hydrogel dissout dans l'eau, on ajoute du sulfure de sodium il se forme de nouveau le corps primitif avec la couleur verte.

Pour déterminer synthétiquement la composition du corps recherché, nous avons préparé une solution concentrée que nous avons refroidie à 0°. Après avoir filtré nous avons lavé à l'eau froide et avons dissout dans l'eau chaude l'hydrogel ainsi obtenu, en complétant le volume jusqu'à 250 cc. Nous avons employé une partie pour déterminer la présence de Na, Fe, et S et nous avons divisé le reste en parties égales de 5 cc. qui furent placées dans plusieurs tubes à essais, avec quelques gouttes de vaseline surnageante pour empêcher l'oxydation. Nous avons ajouté dans les tubes, par 1/10 de cc., une solution de Na^2S récemment purifiée et dont la teneur en S fut déterminée par pesée à l'aide de $Cd(NO^3)^2$; nous avons examiné dans lequel des tubes se produisait la couleur vert émeraude, après un intervalle de 5 minutes, et nous avons ainsi calculé la composition du sel double obtenu, d'après la teneur des 5 cc. de la solution de FeS et des cc. de la solution de Na^2S employés :

1) $Na^{8,01}FeS^{4,99}$; 2) $Na^{8,5}FeS^{5,2}$

Les résultats obtenus par les deux méthodes s'accordent d'une manière satisfaisante et se rapportent à la composition Na^8FeS^5, c'est-à-dire $FeS, 4Na^2S$. Ce corps est un vrai produit d'addition existant en solution dans un intervalle de température limité. L'altération passagère de couleur pendant l'ébullition, que les autres expérimentateurs ont aussi remarquée, est due à la transformation du système suivant :

$$FeS, 4Na^2S \rightleftarrows 4Na^2S + FeS$$

qui existe dans les solutions diluées, entre 0 et 60° environ; ces deux limites diminuent à mesure que la dilution augmente.

(Athènes, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université technique.)

N° 92. — Procédé pour la purification de l'acétone; par MM. J. DUCLAUX et A. LANZENBERG.

(15.8.1920)

Au cours de recherches que nous avons entreprises en 1913-1914 sur les propriétés de l'acétone, nous avons été amenés à préparer d'assez grandes quantités de cette substance à l'état de pureté, et nous avons fait une étude comparative des procédés de purification déjà connus.

Le procédé au bisulfite, qui donne un produit très pur, a comme on sait un rendement médiocre. Il est de plus difficilement applicable au laboratoire à l'obtention de grandes quantités d'acétone en raison du volume occupé par la combinaison bisulfitique et des difficultés de manipulation qui en résultent.

Un autre procédé, décrit par Shipsey et Werner (1) consiste à saturer à chaud l'acétone d'iodure de sodium et à faire cristalliser à —8°. Le corps qui cristallise contient 3 mol. d'acétone pour 1 d'iodure, et l'abandonne par chauffage. L'acétone obtenue est très pure, mais le rendement ne dépasse pas environ 25 0/0. De plus, il y a quelques difficultés à refroidir à —8° un grand volume de liquide et surtout à essorer la masse cristalline; enfin, le prix élevé de l'iodure de sodium rend le procédé coûteux.

Nous avons cherché à purifier l'acétone en partant de la propriété suivante, qui est connue depuis longtemps, mais qui ne semble pas avoir été utilisée :

(1) *Journ. chem. Soc.*, t. 103, 1913, p. 1255.

L'acétone forme avec le sulfure de carbone un mélange à point d'ébullition minimum. La température d'ébullition de ce mélange est de 39° environ, c'est-à-dire de 17° plus basse que celle de l'acétone. Les impuretés de l'acétone, à l'exception du méthylal et de l'alcool méthylique, ne forment pas de tels mélanges avec le sulfure de carbone; elles conservent donc en présence de ce corps leur point d'ébullition normal. Si on distille un mélango de sulfure de carbone et d'acétone impure, la distillation commencera à 39° et l'acétone et le sulfure passeront ensemble à cette température comme un corps unique. Le mélange se séparera facilement par rectification des impuretés de l'acétone, tout au moins de celles qui ont un point d'ébullition supérieur à 56° et qui sont à la fois les plus abondantes, les plus difficiles à enlever par distillation simple et les plus gênantes par leurs propriétés.

Il convient d'opérer de la manière suivante :

Le mélange de 1 vol. acétone et 1.7 vol. CS^2 (en poids 1 et 2.8) est distillé au rectificateur. On recueille tout ce qui passe entre 38° et 40°, c'est-à-dire en général 90 0/0 du mélange, en faisant trois fractions de volume égal.

Ces trois fractions sont décomposées par l'eau qui en extrait l'acétone : trois lavages avec un volume d'eau égal à celui du distillat suffisent pour l'épuisement. Les eaux de lavage des trois fractions sont rectifiées séparément pour que l'élimination des produits de tête soit meilleure. Dans les trois distillations on recueille ce qui passe entre 56°,10 et 56°,30 et on mélange les trois fractions ainsi obtenues.

Le rendement dépasse 40 0/0 en fonction du poids d'acétone traitée. Les têtes et les queues peuvent être remises dans une deuxième opération ou repassées : dans ce dernier cas le rendement monte à plus de 55 0/0.

L'acétone obtenue ne contient plus (à part l'alcool méthylique dont nous parlerons tout à l'heure) que quelques millièmes d'eau comme impureté, même si l'on était parti d'un produit de qualité médiocre. Dans nos expériences, le produit de départ contenait environ 7 0/0 d'impuretés et donnait le tableau de distillation suivant :

Avant 56°	13 %
56°-56°,5	41
56°,5-58°	27
58-65°	11
Résidu desséché sur CO^3K^2	6

C'était donc un produit d'une qualité très ordinaire.

Si l'on part d'un produit commercial déjà purifié comme les bonnes sortes 56-58°, le rendement s'améliore et les opérations se simplifient. A la première rectification on recueille en une seule fois ce qui passe entre 58 5 et 59.5 (sous 750), on décompose par l'eau et on rectifie. La partie passant de 56°,1 à 56°,2 donne de l'acétone pratiquement pure avec un rendement de plus de 50 0/0. Le produit obtenu est beaucoup plus pur que celui que l'on trouve parfois dans le commerce sous le nom d'acétone du bisulfite.

Le sulfure de carbone est régénéré. La première distillation se faisant au bain-marie, il n'y a aucun danger à opérer sur plusieurs litres à la fois, surtout si on recueille directement le distillat sous l'eau. On peut donc facilement préparer en une seule fois deux litres d'acétone pure. L'emploi du bisulfite ou celui de l'iodure ne permettent ni l'un ni l'autre d'obtenir ce résultat avec la même simplicité et la même économie.

Nous avons dit en commençant que la méthode au sulfure de carbone élimine toutes les impuretés de l'acétone sauf le méthylal et l'alcool méthylique. Le cas de ces substances est à examiner à part.

Le méthylal, d'ailleurs très peu abondant en général, forme avec le sulfure de carbone un mélange à point d'ébullition minimum passant à 31°. Lui-même bout à 42°. La différence avec les points correspondants pour l'acétone est suffisante pour que le méthylal soit rejeté dans les têtes, au cours de la double distillation.

L'alcool méthylique forme un mélange à point d'ébullition minimum passant à 37°,5 (39°,3 pour CS^2 acétone). Il se concentre nettement dans les têtes, mais la différence des points d'ébullition est trop petite pour que la séparation soit bonne. Le procédé que nous indiquons est donc inefficace dans les cas où la séparation de l'alcool méthylique est nécessaire. Nous avons reconnu qu'on en diminue beaucoup la proportion en faisant digérer sur du carbonate de potasse, avant de le décomposer par l'eau, le mélange à point d'ébullition minimum obtenu dans la première distillation. Il se forme rapidement un composé jaune (probablement un méthylxanthogénate) qui se dissout dans les eaux de lavage et que l'on précipite par le sulfate de cuivre avant de rectifier ces eaux. Un mélange de 90 acétone et 10 alcool ne contenait plus après ce traitement que 4 0/0 d'alcool. Il est probable qu'on arriverait en suivant cette voie à une purification totale en cas de besoin.

Nous indiquerons en terminant que le procédé que nous venons de décrire est applicable à une détermination rapide des impuretés

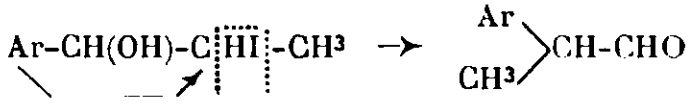
de l'acétone ayant un point d'ébullition supérieur à 56°. Ces impuretés sont très difficiles à extraire par la rectification simple. Au contraire en opérant en présence de sulfure de carbone elles restent entièrement dans les queues de rectification où il est facile de les retrouver et de les caractériser puisqu'elles y sont réduites à un volume beaucoup plus petit.

N° 93. — Sur les iodhydrines dérivées des deux dihydronaphtalines et de l'indéne ;

par **MM. M. TIFFENEAU** et **A. ORÉKHOFF**.

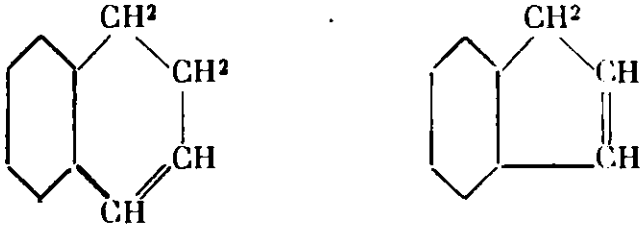
(10.8.1920)

On sait, d'après les travaux de Bougault (1) et de Tiffeneau (2), que les iodhydrines dérivées des carbures iso-allyliques Ar-CH=CH-CH³, traitées par NO³Ag, se transforment par migration phénylique en aldéhydes ramifiés :



Ces essais, qui ont été effectués sur l'iso-allylbenzène, l'anéthol, l'isosafrol, l'iso-apiol, etc., ont toujours donné lieu à la même réaction transpositrice.

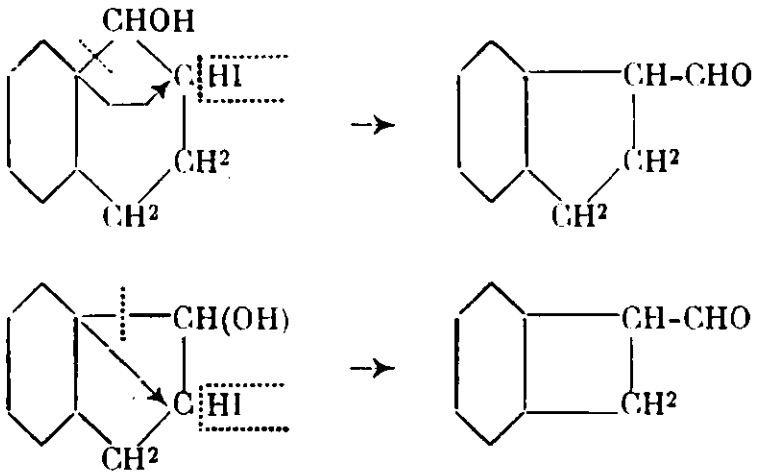
Il nous a paru intéressant d'étudier comment se comporte une iodhydrine du même type, mais dans laquelle la chaine non saturée, siège de la réaction, se ferme sur le noyau aromatique migrateur. Nous avons choisi comme exemples deux carbures de ce type, le 1.2-dihydronaphtalène et l'indène :



Si les iodhydrines qui dérivent de ces carbures se comportaient d'une manière analogue à celle de l'iso-allylbenzène, on pourrait s'attendre à la formation d'aldéhydes, avec raccourcis-

(1) Bougault, *Ann. Chim. Phys.*, 1902, (7), t. 25, p. 483-574.
(2) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, (8), t. 10, p. 361.

sement du cycle, comme le montrent les schémas suivants :

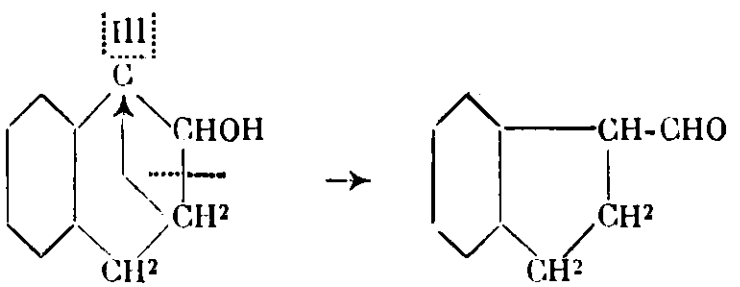


Nous allons voir que c'est seulement dans le premier cas que la réaction s'accomplit ainsi.

I. — En ce qui concerne le 1.2-dihydronaphtalène, l'étude de la réaction nous a montré qu'en effet l'iodhydrine dérivée de ce carbure, traitée par NO^3Ag, donne un produit $C^{10}H^{10}O$ de nature aldéhydique. Oxydé par l'oxyde d'argent, il se transforme en un acide $C^{10}H^{10}O^2$ que nous avons pu identifier avec l'acide α-hydrindène-carbonique, préparé par hydrogénation de l'acide α-indène-carbonique, obtenu lui-même à partir de l'indène (1). Cette réaction établit très nettement la transformation du cycle naphtalénique hexagonal en cycle indénique pentagonal. On connaît, d'ailleurs, plusieurs autres passages de la série de la naphtaline dans celle de l'indène.

Dans l'interprétation du mécanisme de cette transposition, nous avons admis, par analogie avec tous les cas semblables, que l'iodhydrine a bien la structure formulée ci-dessus (iode en β).

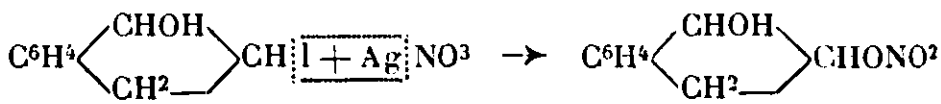
On pourrait cependant supposer que l'iode s'est placé en α et que, par élimination de HI, il y a eu également transposition par rupture entre les carbones β et γ et migration du carbone γ sur le carbone α, ce qui conduirait au même aldéhyde :



(1) Courtot, *Ann. chim. Phys.*, 1915, (9), t. 4, p. 76.

Cette hypothèse nous parait devoir être écartée, non seulement parce que l'ordre de fixation de IOH est très vraisemblablement celui formulé plus haut, mais aussi parce que le carbone γ fait partie d'un radical aliphatique et que, dans ce cas, c'est généralement, d'après nous, l'hydrogène qui émigre et non le radical.

II. — Quant à l'iodhydrine dérivée de l'indène, elle se comporte, vis-à-vis du nitrate d'argent, d'une manière tout à fait différente : il ne se forme aucun produit de nature aldéhydique ou cétonique, mais il y a simplement double réaction, avec formation de l'éther nitrique du glycol hydrindénique :



Ce dernier fournit par hydrolyse le glycol correspondant identique à celui déjà obtenu par Weissgerber (1). Cette différence entre les deux iodhydrines pourrait, à première vue, s'expliquer par la nature différente des noyaux cycliques respectifs. En effet, tandis que le passage du noyau naphtalénique au noyau indénique s'effectue facilement, on ne connaît aucun exemple de passage de la série indénique ou hydrindénique à la série inférieure dont le carbure $C^6H^4\langle{}^{CH^2}_{CH^2}$ serait le type. Bien plus, jusqu'à présent aucun carbure ou dérivé de ce type n'a pu être isolé.

Nous rappellerons à ce propos que l'nn de nous a montré (2) que le dibromure $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CHBr(C^6H^5)\text{-}CHBr\text{-}C^6H^5$ se transforme avec la plus grande facilité en diphénylindène par élimination de HBr entre un hydrogène du noyau et le brome du carbone γ, tandis que, comme nous l'avons trouvé récemment, le dibromure homologue inférieur $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CBr(C^6H^5)^2$, dont les deux bromes sont en α et en β ne donne pas lieu à la formation d'un cycle en C^4, mais uniquement à celle du monobromure $C^6H^5\text{-}CBr{=}C(C^6H^5)^2$.

Quoi qu'il en soit, il s'agit là d'une constatation de faits et non point d'une explication.

D'autre part, il ne paraît pas logique d'admettre que l'affinité soit conditionnée par le devenir hypothétique de la molécule; autrement dit, ce n'est pas parce que la transposition est possible que la réaction s'effectue d'une certaine façon, mais bien certaine-

(1) Weissgerber, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 1436.
(2) Orékhoff, *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 89.

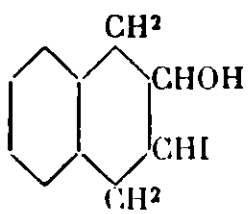
ment parce que la réaction s'est produite dans un certain sens et d'une certaine manière que la transposition a lieu.

Ce qui le montre bien c'est que même dans les cas où il y a transposition, c'est-à-dire élimination d'hydracide, il y a toujours, en même temps et en proportion variable, une réaction par double échange avec formation d'éther nitrique. Ces deux réactions chevauchent donc le plus souvent parallèlement et, dans certains cas, comme dans celui des iodhydrines dérivées de l'indène et du dihydronaphtalène-1.4, rappelé plus loin, nous voyons l'une des réactions devenir prépondérante.

D'ailleurs l'empêchement stérique qui s'opposerait ainsi à la création d'un cycle en C^4 ne parait guère intervenir pour guider le processus d'élimination de l'iode, puisqu'il existe un autre mode de départ de cet halogène et que cet autre mécanisme ne se produit pas. On conçoit en effet que l'iode pourrait s'éliminer à l'état de HI avec formation d'alcool vinylique secondaire, lequel, par isomérisation, se transformerait en hydrindone comme cela se passe pour les iodhydrines dérivées des allylbenzènes dont nous allons parler plus loin; or cette hydrindone ne se forme pas dans la réaction et nous devons en conclure que dans le cas de l'iodhydrine dérivée de l'indène, l'élimination de l'iode sous l'influence de NO^3Ag se fait uniquement par double échange.

Au surplus nous allons trouver un exemple analogue dans le cas du dihydronaphtalène-1.4.

III. — L'iodhydrine dérivée du dihydronaphtalène-1.4 ne saurait correspondre qu'à une seule formule (I) et celle-ci peut être rattachée indifféremment à l'une ou l'autre des deux iodhydrines dérivées d'un allylbenzène substitué (II et III).



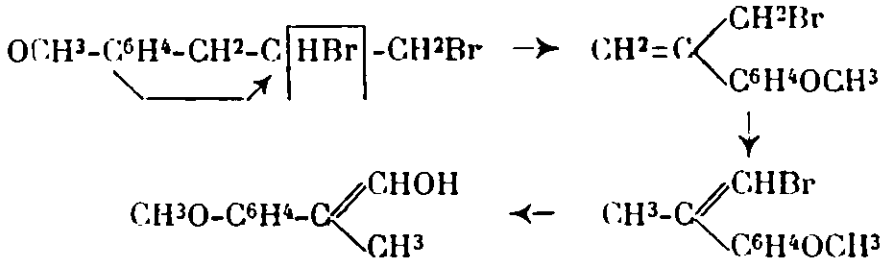
(I).

C^6H^5-CH^2-CHOH-CHI-R
(II).

C^6H^5-CH^2-CHI-CHOH-R
(III).

Or, théoriquement, ces deux iodhydrines ne peuvent pas donner lieu à transposition car dans toutes les réactions de ce genre c'est toujours, d'après nous, l'hydrogène qui émigre et non le radical aliphatique, contrairement à ce qui se passe lorsqu'un hydrogène se trouve en présence d'un phényle (migration phénylique). Dans ces conditions, l'iodhydrine dérivée du dihydronaphtalène-1.4 ne devrait donner que de la tétrahydronaphtanone.

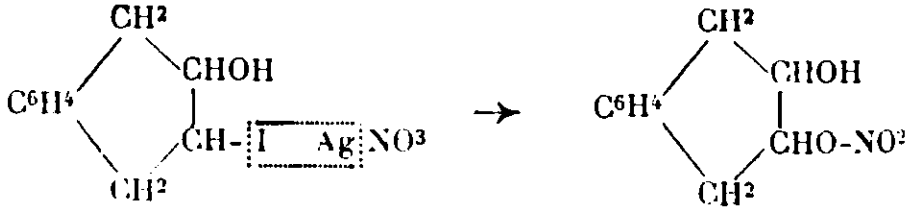
Mais une autre hypothèse pouvait être envisagée. On sait (1) que le dibromure d'estragol se transforme par les carbonates et acétates alcalins en alcool anisyl-vinylique par suite d'une transposition moléculaire que l'un de nous a expliquée de la façon suivante :



Pour démontrer la réalité d'un tel mécanisme, il importait de posséder des iodhydrines ou des bromhydrines appartenant sûrement au type Ar-CH²-CHI-CH²OH. Ces halohydrines sont d'une obtention difficile. Toutefois il se trouve que l'iodhydrine dérivée du dihydronaphtalène-1.4 correspond précisément, par un de ses aspects, à ce type spécial.

L'étude de la transformation de cette iodhydrine par le nitrate d'argent présentait donc un intérêt tout particulier. Malheureusement la réaction en question, dont on trouvera plus loin l'étude expérimentale, n'a donné lieu à aucune transposition moléculaire, de sorte que la transposition du dibromure d'estragol reste encore sans démonstration positive. Quant au dibromure de dihydronaphtalène-1.4, il est également inapte à la transposition ci-dessus et l'acétate de potasse le transforme intégralement en naphtalène, ainsi que Leroux (*loc. cit.*) l'avait déjà observé en ce qui concerne l'action de CO^3K^2.

Dans l'action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine dérivée du dihydronaphtalène-1.4, non seulement il n'y a pas transposition, mais même pas formation de tétrahydronaphtanone ; dans ce cas, comme dans celui de l'iodhydrine dérivée de l'indène, il n'y a donc pas élimination de HI, mais uniquement réaction par double échange avec formation de l'éther nitrique du glycol correspondant :



(1) TIFFENEAU et DAUFRESNE, *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 628.

Cette constatation, dans une série où la transposition est possible, justifie nos conclusions précédentes concernant la cause de l'action exercée par le nitrate d'argent sur l'iodhydrine dérivée de l'indène.

Pour ce qui concerne l'éther nitrique du glycol formé dans la réaction ci-dessus, nos expériences ont montré que cet éther se comporte différemment suivant les conditions. Chauffé en milieu *acide*, il se transforme en partie en naphtalène, H^2O et NO^3H; en partie, par simple hydrolyse, en glycol déjà obtenu par Bamberger et par Leroux. Par contre, chauffé en milieu *alcalin*, il donne, à côté du glycol correspondant, l'oxyde $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}CH\\ |\\ CH^2\text{-}CH\end{matrix}\right\rangle O$, également obtenu par Bamberger.

En dehors des corps dont nous avons parlé ci-dessus, nous avons préparé quelques dérivés du 1.2-dihydronaphtalène, à savoir la bromhydrine $C^6H^4\text{-}CH(OH)\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CH^2$. En traitant ce corps par la potasse sèche, nous avons obtenu un corps volatil, exempt de brome. Ce corps est, probablement, l'oxyde correspondant. Il est à noter que le même traitement, appliqué à l'iodhydrine, ne nous a pas donné d'oxyde, mais un corps iodé à point de fusion élevé qui résulte probablement d'une élimination de HI entre deux molécules.

Signalons enfin qu'en traitant le 1.2-dihydronaphtalène par HgO et I en présence d'alcool méthylique, nous avons obtenu la méthyliodhydrine correspondante, qui se présente sous forme d'une huile, entrainable à la vapeur d'eau, mais non distillable dans le vide sans décomposition.

Traitée par la potasse sèche, en solution éthérée, cette méthyliodhydrine nous a donné, par suite d'une réaction anormale, uniquement du naphtalène.

On peut rappeler à ce propos, que Strauss et Lemmel (1) ont également obtenu du naphtalène en traitant le dibromure du 1.2-dihydronaphtalène par la potasse alcoolique.

Partie expérimentale.

I. — *1.2-Dihydronaphtaline.*

Préparation de la 1.2-dihydronaphtaline. — Au lieu de chauffer la 1.4-dihydronaphtaline avec l'éthylate de sodium à 140-150°,

(1) Strauss et Lemmel, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 232.

comme le font Strauss et Lemmel (1), nous avons réalisé l'isomérisation par chauffage avec de l'amylate de sodium à la pression ordinaire.

On dissout 25 gr. de sodium dans 500 cc. d'alcool iso-amylique, on ajoute 100 gr. de 1.4-dihydronaphtaline brute telle qu'on l'obtient dans l'hydrogénation de la naphtaline par le sodium et l'alcool absolu (Bamberger) et on chauffe à légère ébullition pendant 12 heures. On lave la solution à l'eau acidulée, puis à l'eau, on sèche et on distille. Une seule distillation avec colonne suffit pour séparer le carbure isomérisé de l'alcool amylique.

Rendement 80-90 gr.

Iodhydrine dérivée de la 1.2-dihydronaphtaline. — On dissout 25 gr. de carbure dans un grand volume d'éther humide (200 à 250 cc.), car l'iodhydrine qui doit se former est relativement peu soluble; on ajoute 22 gr. de HgO jaune, puis, peu à peu, 35 gr. d'iode. La réaction dure 2 heures environ. On filtre le biiodure de mercure, on le lave à l'éther, on agite la solution éthérée avec une solution de KI (1 : 1) contenant un peu de bisulfite de soude; on sèche sur SO^4Na^2 et on introduit la solution dans une grande capsule qu'on place dans une cloche à vide. Quand la solution est concentrée à un volume de 75-100 cc., ce qui, sous un bon vide, demande une heure ou deux, les parois de la capsule sont tapissées de cristaux d'iodhydrine; on sépare le liquide surnageant, on lave les cristaux avec de l'éther refroidi, enfin on les exprime et les sèche entre des doubles de papier à filtre.

Rendement 18-20 gr. d'iodhydrine cristallisée.

Celle-ci se présente en assez gros cristaux incolores, peu solubles dans l'éther froid et dans l'alcool.

Recristallisée dans l'éther chaud, elle fond à 126° au bain de mercure, en se décomposant. Cette iodhydrine est très instable : au bout d'une heure elle commence à jaunir et se transforme rapidement en une masse noire. Les eaux-mères éthérées contiennent une quantité notable d'iodhydrine mélangée de carbure et fournissant par le nitrate d'argent le même produit aldéhydique que l'iodhydrine cristallisée.

Action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine. — On dissout l'iodhydrine cristallisée dans le minimum d'éther et on ajoute peu à peu une solution concentrée (1 : 1) de NO^3Ag en quantité correspondante à 2 mol. de NO^3Ag pour 1 mol. d'iodhydrine. La réaction se fait avec un grand dégagement de chaleur. Quand elle

(1) Strauss et Lemmel, *loc. cit.*

est terminée, on décante la solution éthérée, on l'agite de nouveau avec du $AgNO^3$ (1 : 1), on décante, on lave à l'eau, on filtre et on agite avec un excès d'une solution de bisulfite.

La combinaison bisulfitique de l'aldéhyde hydrindénique se dépose lentement sous forme d'une masse cristalline. Après 24 heures de contact, on la filtre, on lave à l'éther et on sèche. Par traitement identique effectué sur la solution éthérée, après séparation des cristaux d'iodhydrine, on obtient de même une petite quantité de combinaison bisulfitique dont on régénère un produit de même nature et fournissant les mêmes dérivés, semicarbazone et oxime.

Aldéhyde α-hydrindénique. — La combinaison bisulfitique est agitée à froid avec une solution de carbonate de soude ; l'aldéhyde, mis en liberté, est repris par l'éther et purifié par distillation dans le vide. Il passe à 135° sous 30 mm. sous forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable $d_0 = 1,095$.

La *semicarbazone*, préparée à la manière habituelle, cristallise dans l'alcool en petites aiguilles P. F. 167-168°.

L'*oxime*, préparée en traitant la combinaison bisulfitique par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de soude, cristallise dans le toluène en gros cristaux incolores P. F. 103-104°. Il convient de la faire cristalliser plusieurs fois, sinon l'oxime obtenue noircit peu à peu.

Analyse. — Subst., 0gr,1487; CO^2, 0gr,4057; H^2O, 0gr,0807. — Trouvé : C 0/0, 77.47 ; H, 6.74. — Calculé pour $C^{10}H^{11}NO$: C 0/0, 74.53 ; H, 6.83.

Oxydation de l'aldéhyde. Acide α-hydrindène-carbonique. — On dissout 5 gr. d'aldéhyde dans 30 cc. d'alcool, on ajoute 12 gr. de NO^3Ag dissous dans 12 cc. d'eau, puis de 5 en 5 min., une solution de 17 gr. de baryte dans 150 cc. d'eau.

Après 12 heures de contact, on filtre, on fait passer un courant de CO^2, on concentre, on lave à l'éther et on précipite l'acide par addition de HCl dilué. L'acide hydrindène-carbonique se dépose sous forme d'une masse cristalline. Il cristallise dans l'éther de pétrole chaud, en petites aiguilles P. F. 59-60°.

Cet acide est identique à celui que nous avons pu obtenir en hydrogénant, par l'amalgame de sodium, l'acide α-indène-carbonique, préparé en partant de l'indène, d'après les indications de Courtot (1). Un mélange des deux acides fond à 59-60°.

Analyse. — Subst., 0gr,1532; CO^2, 0gr,4186 ; H^2O, 0gr,0862. — Trouvé : C 0/0, 74.53 ; H, 6.29. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$: C 0/0, 74.74 ; H, 6.16.

(1) Courtot, *Ann. Chim. Phys.*, 1915, (9), t. 4, p. 76.

Produits non combinables au bisulfite. — La solution éthérée contenant les produits non combinés au bisulfite est lavée et distillée au B.-M. On obtient une huile jaune qui cristallise spontanément. Essoré sur une plaque poreuse et recristallisé dans l'éther chaud, ce produit se présente en belles aiguilles incolores, fusibles à 112-113°. Ce corps est identique au glycol-1.2 de la tétra-hydronaphtaline décrit plus loin. Le rendement en glycol est très faible (0gr,2 à partir de 25 gr. de carbure). Il est fort probable que la partie huileuse retenue par la plaque poreuse contient l'éther nitrique de ce glycol, mais elle n'a pas été examinée. De toute façon ces produits secondaires sont formés en très petite quantité.

Action du carbonate de potasse sur le dibromure de la 1.2-dihydronaphtaline : 1.2-dioxy-tétra-hydronaphtaline. — On chauffe 15 gr. de dibromure, préparé d'après les indications de Strauss et Lemmel (l. c.) avec une solution de 30 gr. de CO^3K^2 dans 150 cc. d'eau, jusqu'à dissolution complète de l'huile. Après refroidissement, on épuise une dizaine de fois par l'éther. Les solutions éthérées abandonnent, après distillation au B.-M., une huile qui cristallise rapidement.

On sèche sur une plaque poreuse et on fait cristalliser dans l'éther chaud. Le glycol se dépose en belles aiguilles, très solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude, assez peu soluble dans l'éther, presque insolubles dans l'éther de pétrole. P. F. 112-113°.

Le rendement est d'environ 50 °/₀ de la théorie.

Analyse. — Subst., 0gr,1611 ; CO^2, 0gr,4342; H^2O, 0gr,1076. — Trouvé : C 0/0, 73.51; H, 7.46. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$: C 0/0, 73.17; H, 7.31.

Bromhydrine dérivée de la 1.2-dihydronaphtaline. — On dissout 40 gr. de dibromure de la 1.2-dihydronaphtaline dans 75 cc. d'acétone, on ajoute 5 cc. d'eau et 8 gr. de marbre concassé et on chauffe 12 heures au B.-M.

En évaporant ensuite l'acétone dans le vide, on obtient un résidu cristallin, qu'on sèche sur des plaques poreuses et qu'on fait cristalliser dans le benzène.

La bromhydrine se présente sous forme d'assez gros cristaux incolores P. F. 112-113°, assez difficilement solubles dans le benzène et dans l'éther, un peu soluble dans l'eau chaude; elle est un peu volatile avec la vapeur d'eau. Rendement : 25 gr. (= 80 0/0 de la théorie).

Analyse. — Subst., 0gr,5245 ; AgBr, 0gr,4375. — Trouvé : Br 0/0, 35.50. — Calculé pour $C^{10}H^{11}BrO$: Br 0/0, 35.24.

C'est vraisemblablement la même bromhydrine-1.2 et non la bromhydrine-2.3, qu'a obtenue Leroux (1) en traitant la tétrahydronaphtaline par le brome et action consécutive de l'eau.

En traitant la bromhydrine en solution éthérée par la potasse sèche en poudre et en entraînant le produit par la vapeur d'eau, on obtient une huile qui distille à 137-140° sous 20 mm. (d_0=1,1319) et qui cristallise dans la glace en formant des cristaux durs, fusibles vers 27-30°.

Ce produit, qui représente probablement l'oxyde d'éthylène correspondant, n'a pas été étudié de plus près, à cause du mauvais rendement.

Méthyliodhydrine du 1.2-dihydronaphtalène et action de KOH. — On dissout 25 gr. de carbure dans 75 cc. d'alcool méthylique, on ajoute 29 gr. de HgO, puis, peu à peu, en agitant énergiquement, 46 gr. d'iode pulvérisé. Le mélange s'échauffe assez fortement et la coloration de l'iode disparait rapidement. Quand la réaction est terminée, on essore le précipité de HgI^2 et on verse la solution dans 750 cc. d'eau, additionnée de KI. La méthyliodhydrine se dépose sous forme d'une huile lourde qu'on reprend par l'éther. La solution éthérée est décolorée au bisulfite de soude, puis lavée à l'eau et séchée sur SO^4Na^2. En évaporant la solution dans le vide, on obtient une huile jaune qui se décompose quand on essaie de la distiller dans le vide, mais qu'on peut purifier par entraînement fractionné à la vapeur d'eau.

En traitant la solution éthérée de la méthyliodhydrine par la potasse sèche en poudre à froid, en laissant en contact pendant 48 heures et en entraînant le produit par la vapeur d'eau, nous n'avons obtenu que du naphtalène, identifié par son P. F. 80°; il en est de même dans le traitement de cette iodhydrine par la potasse alcoolique.

II. — *1.4-Dihydronaphtaline.*

Action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine dérivée de la 1.4-dihydronaphtaline. — On dissout 34 gr. de 1.4-dihydronaphtaline pure cristallisée, régénérée de sa combinaison mercurielle (2), dans 300 cc. d'éther saturé d'eau, on ajoute 50 gr. de HgO jaune, puis, peu à peu, 68 gr. d'iode pulvérisé. L'absorption de l'iode se fait rapidement; la réaction est terminée en une heure. On décante la solution éthérée, on la lave avec une solution de KI

(1) Leroux, *Ann. Chim. Phys.*, 1910, (8), t. 21, p. 510.
(2) Strauss et Lemmel, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 236.

(1 : 1), additionnée d'un peu de bisulfite, puis à l'eau pure. La solution d'iodhydrine, ainsi préparée (1), est agitée avec la quantité calculée de solution de NO^3Ag (1 : 1). La réaction est très vive; il se forme un abondant dépôt d'iodonitrate d'argent. La solution éthérée est décantée, le magma d'iodonitrate lavé à l'éther et les solutions réunies évaporées dans le vide. Il reste une huile épaisse; on l'additionne d'une solution de CO^3Na^2 jusqu'à réaction fortement alcaline et on entraîne à la vapeur d'eau. Il passe une huile qui cristallise rapidement par refroidissement. On reprend le distillat par l'éther, on sèche et on évapore le dissolvant. On obtient une masse cristalline incolore P. F. 43-44°. Bamberger et Lodter (2), qui ont préparé l'oxyde de 2.3-tétrahydronaphtaline, indiquent le même point de fusion. Pour compléter l'identification de notre produit, nous l'avons transformé par HCl ou par HBr en chlorhydrine, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses P. F. 116-117°, ou en bromhydrine P. F. 105-106°. Ces constantes concordent parfaitement avec celles indiquées par Bamberger et Lodter, de sorte que l'identité de notre produit n'est pas douteuse.

Le résidu non entrainable à la vapeur est épuisé à l'éther et donne, après évaporation du dissolvant, un résidu cristallin, qu'on sèche sur des plaques poreuses et qu'on fait cristalliser dans un peu d'alcool, P. F 135°, ce qui concorde avec le P. F. indiqué par les auteurs pour le 1.4-tétrahydronaphtalène-glycol-2.3.

Si on entraine le produit ci-dessus à la vapeur d'eau *sans addition de* Na^2CO^3, il passe une huile qui cristallise rapidement et qui donne un produit fusible à 80-81° qui n'est autre chose que de la naphtaline. Le résidu non volatil contient le glycol.

Cet essai démontre que l'oxyde ne préexiste pas dans le produit de l'action de NO^3Ag sur l'iodhydrine, mais qu'il se forme par chauffage en milieu alcalin.

Les rendements en oxyde (ou en naphtaline) sont très faibles; on obtient environ 3-4 gr. d'oxyde pour les quantités indiquées plus haut; la majeure partie de l'iodhydrine est transformée en glycol.

(1) En évaporant cette solution dans le vide, on peut obtenir l'iodhydrine à l'état cristallisé. Elle fond à 126° sur le bain de Hg et est notablement plus soluble dans l'éther que l'iodhydrine isomère. Elle a déjà été décrite par Leroux. *Ann. Chim. Phys.*, 1910, (8), t. **21**, p. 507.

(2) Bamberger et Lodter, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 1835; *Lieb. Am.*, t. **288**, p. 81 et 94.

III. — *Indène.*

Iodhydrine dérivée de l'indène; action du nitrate d'argent. — On dissout 23 gr. d'indène, récemment distillé, dans 200 cc. d'éther humide, on ajoute 22 gr. de HgO, puis, peu à peu, 51 gr. d'iode. La réaction est vive et dégage beaucoup de chaleur, de sorte qu'il faut refroidir de temps en temps le mélange. Quand la réaction est terminée, on décante la solution éthérée, on la lave au KI (1 : 1), additionné de bisulfite, puis à l'eau pure. La solution d'iodhydrine (1) est agitée avec une solution concentrée de 65 gr. de NO^3Ag, ce qui provoque une vive réaction et formation d'un précipité d'iodonitrate. On décante, on lave l'iodonitrate à l'éther, et les solutions éthérées réunies, lavées à l'eau, sont agitées avec du bisulfite. Après 24 h. il ne s'est pas formé de combinaison bisulfitique. Les solutions éthérées sont alors lavées au CO^3Na^2, puis à l'eau, on les sèche et les évapore. Il reste une huile épaisse qui dépose une faible quantité (2 gr. env.) de cristaux incolores. On les essore, on lave avec un peu d'alcool méthylique et on fait cristalliser dans CH^3OH chaud. On obtient de petits cristaux blancs P. F. 108-109° (rendement 1 gr. à partir de 12 gr. d'indène). Chauffé plus haut, le corps se décompose brusquement vers 155°. Il contient de l'iode. Ce produit est très instable : conservé dans un dessiccateur à vide, il s'est décomposé au bout de deux jours en noircissant. Nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce produit.

Le produit huileux, formé en quantité prépondérante est additionné d'une solution de CO^3Na^2 jusqu'à réaction légèrement alcaline et entraîné à la vapeur. Il ne passe qu'une très faible quantité d'indène régénéré.

Le résidu non entrainable est épuisé à plusieurs reprises par l'éther. Les extraits éthérés donnent par évaporation un résidu cristallin, souillé d'une résine rouge. On sèche le produit sur une plaque poreuse et on fait cristalliser dans l'alcool ou dans le benzène. On obtient des aiguilles incolores P. F. 156-157°, ce qui correspond au P. F. indiqué par Weissgerber (2) pour le glycol hydrindénique. Le rendement est assez faible (5 gr. à partir des 12 gr. d'indène); il se forme en même temps une assez grande quantité de produits goudronneux.

Hôpital Boucicaut, Paris.

(1) En évaporant la solution dans le vide, on obtient l'iodhydrine sous forme de cristaux aiguillés, qui fondent à 120° sur le bain de mercure en se décomposant. L'iodhydrine est très instable : elle commence à jaunir au bout d'une heure environ et se transforme rapidement en une masse noire.

(2) Weissgerber, *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 1436.

N° 94. — Contribution à l'étude de la civette ; par M. Jean NIVIÈRE.

(26.8.1920).

Ayant eu à examiner récemment de la civette (1) qui avait été fraudée par du talc, j'ai eu à cette occasion des échantillons prétendus purs entre les mains et en ai profité pour examiner plus en détail l'un d'eux qui venait directement du pays d'origine et qui sans aucun doute n'avait pas subi de sophistification sur place.

La civette a d'ailleurs déjà attiré l'attention des chimistes. En effet Walbaum (2) a signalé la présence du scatol comme constituant de la civette ; tandis que Hébert (3), puis Hébert et Charabot (4) ont déterminé l'indice d'acidité et de saponification de cette substance et ont signalé la fraude par la pulpe de banane, le sang caillé, etc., Parry (5) de son côté s'occupait de la sophistification par la vaseline.

Nous avons examiné quatre échantillons différents. Nous avons dosé l'insoluble dans le benzène ; les cendres de cet insoluble ; le soluble dans l'alcool de la fraction soluble dans le benzène. L'indice d'acidité, d'éther et de saponification de la partie soluble dans l'alcool.

La partie insoluble dans l'alcool a été examinée à part. Tous ces échantillons se présentaient sous l'aspect d'une masse pâteuse jaune sale brunissant au contact de l'air.

Nous avons observé les nombres suivants :

Insoluble dans le benzène à froid.

Échantillon N°	1	6.60 %
—	2	6.40
—	3	7.00
—	4	18.35

Cendres de l'insoluble. — Ces insolubles ont été calcinés et ont donné :

Échantillon N°	1	traces
—	2	—
—	3	—
—	4	18.15 %

(1) La civette est le produit de sécrétion de certains carnassiers : *viverra civetta*, *viverra zibetha*, d'un très large emploi en parfumerie.

(2) *D. ch. G.*, t. **33**, p. 1903.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1902, p. 997.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 1910, p. 687.

(5) *The Chemist and Druggist*, 1902, p. 901.

Les cendres de l'échantillon n° 4 étaient constituées par du talc.

Soluble dans l'alcool à 96° à froid. — La fraction soluble dans le benzène a été séparée du solvant par distillation de ce dernier dans le vide. Sur cette matière on a déterminé le pourcentage soluble dans l'alcool par rapport au poids de civette originale :

Échantillon N° 1	56.70 %
— 2	57.01
— 3	55.21
— 4	38.82

Indices d'acidité, d'éther de saponification. — Les solutions alcooliques ont été concentrées dans le vide, sur cette partie on a déterminé les différents indices. On a eu :

	Échantillons			
	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Indice d'acidité	103,1	106,3	109,0	111,0
— d'éther	15,3	22,1	19,4	25,2
— de saponification	118,4	128,4	128,4	136,2

Insoluble dans l'alcool. — L'échantillon n° 2 seul a été examiné c'est celui qui présentait le plus de certitude au point de vue pureté. La partie insoluble dans l'alcool séchée au bain-marie dans le vide est solide à la température ordinaire, couleur brun foncé ; au tube capillaire elle accuse un point de fusion de 58-59°. Nous avons déterminé sur ce corps les différents indices suivants :

Indice d'acidité	8,4
— d'éther	69,7
— de saponification	78,1
— d'iode	68,13
— d'acétyle	80,02

D'après ces chiffres on se trouverait donc en présence d'une substance à composition identique à celle des cires. Cette substance absorbe aisément l'eau pour donner une émulsion stable, comme la cire de suint. De plus la cholestérine a été caractérisée par la réaction de Salkowski et de Liebermann. On a alors épuisé 3 gr. de la cire par de l'alcool absolu bouillant ; on a filtré à chaud et laissé évaporer l'alcool à la température ordinaire jusqu'à cristallisation nette. Au microscope on observe les cristaux lamellaires et losangiques de la cholestérine.

Examen de la partie soluble dans l'alcool. — L'alcool est chassé dans le vide, on reprend le résidu par la benzine (concentration

10 0/0). Sur le moment on a immédiatement une solution limpide; puis au bout de quelques minutes il se produit un trouble et il se sépare une partie liquide insoluble et plus dense; les deux solutions redeviennent parfaitement limpides. La fraction insoluble est séparée à l'entonnoir à robinet et examinée à part.

La solution benzénique est épuisée à quatre reprises différentes par une solution aqueuse de carbonate de soude à 5 0/0. Les lavages alcalins sont réunis et seront examinés à part. On lave à l'eau la solution benzénique et on épuise pareillement par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 5 0/0. La solution benzénique est lavée jusqu'à neutralité, et séchée sur sulfate de soude anhydre, distillée au bain-marie pour chasser le dissolvant. Le résidu, 57gr,2 est soumis à une rectification méthodique dans le vide. Après une série de fractionnements on recueille sous 5 mm. de mercure :

	Poids.
a) 145-180°	3,00
b) 180-200°	7,00
c) 200-210°	6,00
d) 210-220°	20,80
e) 220-230°	2,40
f) 230-280°	9,00
Résidu	9,00
	57,20

Les fractions *a* et *b* sont liquides ainsi que la fraction *c*. La fraction *d* la plus importante est solide à la température du laboratoire, la fraction suivante également, tandis que la fraction *f* est encore liquide.

Ces différentes fractions examinées au point de vue olfactif quelques jours après la distillation, ne présentent rien de particulier ni d'intéressant, odeur de corps gras faiblement rance. La fraction *d* a une odeur de stéarine tirant sur le rance. On ne remarque rien de l'odeur caractéristique de la civette. Cette substance parait être constituée en grande partie par un acide hydroxylé dans le genre lanopalmique. En effet, elle a un point de fusion vers 70° (peu net), un indice d'acidité de 198,4, un indice d'acétyle de 160. Comme le produit ne présentait aucun intérêt pour l'odeur, l'étude n'a pas été poussée plus avant.

Solution aqueuse de carbonate de soude. — On neutralise par l'acide sulfurique faible et on épuise à l'éther. On chasse l'éther au bain-marie. On obtient ainsi 0,35 0/0 d'acides libres par rapport à la civette brute. Ces acides ont l'odeur des acides caprique et

caprylique, ils sont liquides à la température du laboratoire et accusent un poids moléculaire moyen de 168.

Solution aqueuse d'acide sulfurique. — La solution est neutralisée par un excès de soude diluée. Il se dégage des bases volatils à odeur d'éthylamine et de propylamine. Le papier de tournesol est rapidement bleui, pendant que les gaz enflammés brûlent avec une flamme violacée. On épuise la solution à l'éther et après évaporation du dissolvant on caractérise le scatol dans le résidu.

Fraction insoluble dans le benzène. — Cette substance est également insoluble dans l'éther, il y avait donc lieu de rechercher les corps dont les fonctions oxhydriles sont accumulées dans la molécule. Elle représente environ 4 à 5 0/0 du poids par rapport à la civette brute (séchée au bain-marie dans le vide). Elle réduit à l'ébullition la liqueur de Fehling, dévie la lumière polarisée (mesure exacte difficile à déterminer à cause de la coloration) et donne une osazone qui, purifiée par cristallisation dans l'aniline, fond à 204°. La substance est soluble dans l'eau, pratiquement insoluble dans l'alcool à 98-99° et insoluble dans l'éther comme il a été dit. On se trouve donc en présence de glucose.

Conclusions. — Au point de vue pureté il est permis de penser que cette civette a été fraudée avec de la lanoline et très probablement aussi avec du sirop de glucose. La proportion de ce sucre paraît bien élevée pour être uniquement d'origine naturelle. Toutefois, si fraude il y a, elle n'infirme en rien la qualité olfactive; la base de l'odeur demeure le scatol. Il y a lieu de remarquer les acides gras libres à odeur de sueur (genre caprique, caprylique). Les amines telles que éthylamine et propylamine qui, combinées aux acides gras, contribuent particulièrement à donner cette odeur un peu spéciale d'urine de félin. Le corps gras est intéressant pour son odeur douce et tenace; corps gras riche en produits hydroxylés, c'est ce qui explique sa solubilité dans l'alcool.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

La viscosité des solutions colloïdales; P. BARY (*C. R.*, t. **170**, p. 1388; 6.1920). — L'étude du gonflement des colloïdes en suspension peut être effectuée par l'analyse des mesures de viscosité des sol. colloïdales suffisamment dil. Les colloïdes qui

entrent en suspension sans le concours d'aucun agent externe, fournissent des liquides où le colloïde se dégonfle progressivement avec le temps jusqu'à un degré qui dépend de T et de la conc. Ce résultat parait d'accord avec les observations ultramicroscopiques qui montrent la grosseur des granules augmentant avec la conc par polymérisation de la matière, avec accroissement des prôpr. colloïdales. R. FABRE.

Sur la décomposition catalytique de l'eau oxygénée par le platine colloïdal; **A. de GREGORIO ROCASOLANO** (*C. R.*, t. 170, p. 1502; 6.1920). — Les réactions de déc. de H^2O^2 par les électrosols de Pt ne sont jamais monomoléculaires, car si H^2O^2 se transf., il en est de même du catalyseur. Les particules de Pt catalyseur sont des sol. solides d'O dans le métal, dont la conc. en O va en diminuant depuis le début de la déc. catalytique. Donc la vitesse de réaction diminue. Mais pour le système (Pt + O), il existe à chaque T une conc. minima d'O, et quand celle-ci est atteinte, le catalyseur subit la transf. corresp. aux réactions intermédiaires; mais sa conc. en O reste constante, la réaction devenant ainsi monomoléculaire. R. FABRE.

Sur quelques réactions amorcées; **E. BERGER** (*C. R.*, t. 170, p. 1492; 6.1920). — Les réactions amorcées sont des réactions entre corps solides intimement mélangés, quand un des points de la masse a été porté à T suffisante au moyen d'une amorce. L'amorce utilisée est un mél. de 60 gr. NO^3K et 40 gr. siliciure de Ca. Le mél. de phosphate de bore et de Al s'amorce bien et donne des vapeurs de P qui brûlent à l'air. L'arséniate de Bore est réductible au moyen de Al + siliciure de Ca, par réaction amorcée. On peut réduire les sulfates alcalino-terreux par P rouge. PbF^2 est attaqué par Si dans les mêmes cond., en donnant SiF^4 et Pb. Le siliciure de calcium, mélangé à Fe^2O^3, donne une thermite au siliciure qui réduit les sulfates. R. FABRE.

Action des additions métallurgiques sur l'anomalie de dilatabilité des aciers au nickel; **Ch. Ed. GUILLAUME** (*C. R.*, t. **170**, p. 1433; 6.1920).

Sur le nickelage de l'aluminium et de ses alliages; **L. GUILLET** et **M. GASNIER** (*C. R.*, t. **170**, p. 1253; 5.1920). — Cu donnant par électrolyse un dépôt beaucoup plus compact et moins dur que Ni, on peut opérer en plaçant entre 2 couches de Ni la pré-

mière de très faible épaisseur, une couche de Cu. Les auteurs proposent le mode opératoire suivant : sablage, pour décaper, sous 1500 gr. par cm^2, avec sable passant à travers le tamis à mailles de $0^{mm},2$. Nickelage pour $0^{mm},006$ (1/2 heure sous 0,08 ampère par dm^2). Cuivrage pour $0^{mm},02$ (2 heures sous 1 amp. par dm^2). Polissage de la couche de Cu. Nickelage pour $0^{mm},005$ (1 heure sous 0,5 ampère par dm^2). Polissage de la surface. Le nickelage ainsi opéré est une méthode très brève de protection contre les agents atmosphériques et l'eau salée ; il permet la soudure de Al par Sn. R. FABRE.

Nouvelles recherches sur le sucre de lait ; J. GILLIS (*Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, t. **39**, p. 88-125 ; 1.1920). — La courbe de solub. du lactose a été déterminée entre 89° et 200° en partant soit de la modif. α, soit de la modif. β. Cette courbe montre l'existence d'un point d'intersection à 93°,5. Du fait que le lactose α se transf. en β au-dessus de 93°,5 et de la mesure des p^{ts} de f. des lactoses α (222°,8) et β (252°,2), il résulte que le lactose α est métastable au-dessus de 93°,5. En déshydratant le lactose ordinaire à l'état solide et à diverses T, l'auteur montre que l'hydrate est un hydrate du lactose α. Les expériences ont établi qu'à 93°,5, on n'a pas affaire dans le système eau-sucre de lait, à un p^t de transition ordinaire, mais à un point que l'auteur appelle de transi-déshydratation. A cette T et sous la pression de 1 atm., l'hydrate de la modif. α se déshydrate et en même temps se transf. en lactose β. Les phénomènes observés ont prouvé l'existence de 2 modif. anhydres α et β, ce qui conduit à considérer le système eau-lactose comme un système pseudo-ternaire. L'auteur a établi plusieurs points des isothermes de ce syst. à diverses T, il a construit la figure pseudo-ternaire T, x du système H^2O + lactose α + lactose β et situé le plan d'équilibre interne. Enfin l'auteur propose une nouvelle théorie de la mutarotation et montre que les monohydrates de la série des aldoses ne renferment pas le groupe $CH=(OH)^2$. R. MARQUIS.

Présence de mucine vraie dans certaines urines ; Ch. O. GUILLAUMIN (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 337-342 ; 5.1920). — La mucine vraie, identifiée par ses réactions de glycoprotéide, est susceptible d'exister dans les urines, même si celles-ci ont une réaction acide au tournesol. R. FABRE.

Les cristaux d'oxalate de chaux dans le liquide céphalo-rachidien ; G. RODILLON (*Bull. Sc. Pharm.*, t. **27**, p. 249-255 ;

5.1920). — Le liquide céphalo-rachidien renferme très souvent de l'oxalate de calcium sédimenté, sous la forme de rosace ou plus souvent de losanges. La dernière de ces formes apparaît surtout dans les liquides pauvres en albumine, alors que les rosaces se forment surtout dans le cas d'albuminorachie élevée. Les losanges résultent de la cristallisation régulière de l'oxalate calcique alors que les rosaces résultent de la sédimentation contrariée par la présence de substances protéiques, sucrées ou colloïdes ; l'oxalate calcique pétrifie les hématies, d'où la forme discoïde de ces rosaces. Ces formes d'oxalate calciquo n'avaient jamais été signalées. H. COUSIN.

Etude sur les matières grasses du bacille tuberculeux; **H. AGULHON** et **A. FROUIN** (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **1**, p. 176; 11.1919). — L'extraction à l'alcool absolu permet d'enlever au bacille tuberculeux ses matières grasses dont la teneur est de 42 0/0. Ces matières grasses sont constituées d'ac. gras libres, de graisses neutres, d'éthers d'alcools supérieurs, de carbures et d'un composé phosphoré. Ce dernier (14 0/0 de l'extrait alcoolique) est un mélange complexe du genre des jécorines, qui par hydrolyse fournit des acides gras, de la glycérine, une base analogue à la choline, et une gomme. Il n'existe pas de cholestérine dans cet extrait. R. FABRE.

La lipase du tissu pulmonaire; **H. MAYER** et **P. MOREL** (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **1**, p. 189, 11.1919). — Le tissu pulmonaire hydrolyse les éthers et les glycérides; cette déc. aboutit à un équilibre; elle est due à une diastase possédant des caract. différents de ceux de la lipase pancréatique. La vitesse d'hydrolyse, très grande au début de l'action, décroît rapidement; elle est accrue par la conc. du ferment, et l'action de la diastase est de plus en plus grande quand on s'élève dans la série jusqu'à un certain terme au-delà duquel elle décroit. La lipase pulmonaire agit sur les éthers aromatiques comme sur les éthers de la série grasse. R. FABRE.

Etude d'un cas d'adipocire; **G. FLORENCE** (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **1**, p. 185; 11.1919).

Sur le contenu d'un kyste ovarique presque uniquement constitué par de la cholestérine; **R. ARNOLD** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 305-306; 4.1920).

Le lait et l'hémolyse; **H. VIOLLE** (*C. R.*, t. **170**, p. 1078; 5.1920). — Le lait normal n'hémolyse pas les globules rouges, même s'il contient les 3/10 de son. vol. d'H^2O. Tout lait qui produit l'hémolyse avec cette add. d'H^2O est un lait altéré soit par soustraction de lactose ou add. d'H^2O, soit par action de subst. étrangères (ac., alc., savons, sels biliaires, toxines, etc.).

R. FABRE.

Le « Tiby »; **KAYSER** (*Ann. fals. et fr.*, p. 33-34; 135-136; 1920). — Le tiby improprement appelé képhir est une boisson obtenue par ensemencement de microorganismes dans une solution aqueuse additionnée de 50 à 60 gr. de cassonade; les microorganismes sont constitués par une levure qui donne de l'alcool au dépens du sucre et par un ou deux streptobacilles formant de l'acide lactique, de l'acide acétique et de la glaire. La boisson rappelle comme goût certains cidres. H. COUSIN.

Sur le traitement de la casse bleue des vins; **A. PIEDALLU**, **P. MALZEVIN** et **L. GRANCHAMP** (*C. R.*, t. **170**, p. 1129; 5.1920). — O très divisé par son passage sous P, à travers les pores d'une bougie de porcelaine, est susceptible dans les vins en puissance de casse bleue, de transf. rapidement les sels ferreux en sels ferriques. Cette transf. permet d'éliminer Fe « cassant » et de ramener les vins à un état normal de clarification, non susceptible de « recasser ». R. FABRE.

Sur un procédé de traitement des vins blancs; **L. MONNIER** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 147-148; 5.1920). — L'auteur signale dans le commerce la présence de vins blancs laissant un dépôt pulvérulent, bleu et dense. Ce précipité est constitué par du bleu de Prusse; il est dû à l'emploi comme clarifiant du ferrocyanure de K et de la gélatine et doit être rapproché d'un procédé allemand de clarification par le ferrocyanure accompagné d'un sel de zinc. L'addition de ces produits dans le vin doit être prohibée. H. COUSIN.

Quelques vins de producteurs directs; **L. ROOS** (*Ann. fals. et fraudes*, t. **13**, p. 85-89; 1920). — La lutte contre le mildiou devenant de plus en plus difficile et étant actuellement très onéreuse, beaucoup de viticulteurs ont été amenés à s'intéresser à des hybrides producteurs directs sur lesquels le mildiou n'a pas de prise ou qui, pour leur défense, ne nécessitent que des

efforts beaucoup moindres que ceux demandés par la plupart des vinifères. Ces hybrides pendant longtemps ne donnaient pas satisfaction en ce qui concerne la qualité des vins. Beaucoup de ceux-ci possèdent un goût plus ou moins prononcé de « sauvage » désigné habituellement sous le nom de « fox »; des expériences entreprises dans ce but ont montré qu'on pouvait s'en débarrasser par des artifices de vinification. C'est ainsi que M. Roos a été amené à examiner un certain nombre de vins blancs et rouges provenant d'un champ d'expériences situé non loin d'Hyères. Les vins blancs, avec des titres alcooliques élevés, sont d'une bonne composition et quelques-uns sont exempts du gout de fox. Les vins rouges au contraire étaient pour la plupart altérés, ce qui tient aux conditions défavorables de leur vinification. Mais celle-ci, faite dans de meilleures conditions, mènera vraisemblablement à des produits de qualité acceptable. H. COUSIN.

Etude sur l'hydrophilie de l'axonge cholestérinée du point de vue de la fixation biologique de l'eau ; Ch. FONTÉS (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **2**, p. 24, 1.1920). — Mayer et Schaeffer ont démontré qu'un tissu contient d'autant plus d'H^2O que sa teneur en cholestérine est plus grande, et que le rapport de la cholestérine aux ac. gras y est plus élevé. L'auteur fait agir sur un mél. de cholestérine et d'axonge, le sérum de Fleig, à 38-40°. Le pourcentage en cholestérine est celui du sang normal par rap. aux ac. gras (40 0/0), et de 60 0/0 comme dans certains œdèmes. Après agitation dans des cond. déterminées, la quantité du liq. fixé croît en même temps que la valeur du coef. lipocytique. Au taux de 60 0/0, l'hydrophilie est illimitée. CO^3NaH du sérum est nécessaire aux phénomènes émulsifs. H^2O est absorbée d'une manière croissante quand le coef. augmente. Vis-à-vis d'une sol. de NaCl, l'hydrophilie diminue quand le taux de cholestérine ou la conc. du sel s'élève. Un tissu peut donc s'imbiber d'eau même en sol. hypertonique. Les corps semblent être absorbés d'autant plus que leur constante diélectrique est plus élevée. R. FABRE.

Action des boues activées sur l'ammoniaque de l'eau d'égout et de l'eau ordinaire; DIENERT et GIRAULT (*C. R.*, t. **170**, p. 899; 4.1920). — Le temps nécessaire à la disparition de NH^3 est sensiblement le même avec l'eau ordinaire et avec l'eau d'égout. R. FABRE.

Sur l'action des boues activées; F. DIENERT, F. WANDENBULKE et Mlle M. LAUNEY (*C. R.*, t. **170**, p. 1089; 5.1920). —

On obtient rapidement dans l'épuration des eaux d'égout par les boues activées, un effluent débarrassé de NH^3 et non putrescible. En raison des grandes différences de composition de ces eaux, la réd. du nombre des germes par ce proc. semble variable.

R. FABRE.

Action des microbes des eaux d'égouts épurées par le procédé des « boues activées » sur les matières albuminoïdes, l'urée et les nitrates ; P. COURMONT et **A. ROCHAIX** (*C. R.*, t. **170**, p. 967 ; 4.1920). — L'effluent provenant des appareils de purification des eaux d'égout par le procédé des boues activées renferme une flore très réduite ; la plupart des microbes qui la constituent se comportent comme des ferments dénitrifiants directs très actifs. R. FABRE.

Action des microbes de la flore des eaux d'égout épurées par le procédé des « boues activées » sur les hydrates de carbone ; P. COURMONT et **A. ROCHAIX** (*C. R.*, t. **170**, p. 1134 ; 5.1920). — Ces microbes possèdent sur les hydrates de carbone une action fermentative variable, mais certaine. La destruction des substances ternaires au cours du processus d'épuration peut donc être produite par action microbienne. R. FABRE.

Sur la recherche spectrographique des métaux et spécialement du zinc dans les organismes animaux ; A. de GRAMONT (*C. R.*, t. **170**, p. 1037 ; 5.1920). — Etude des cendres des venins au moyen de l'analyse spectrale par les sels en fusion. Les cendres sont dissoutes dans 10 p. CO^3Na en fusion dans une cuiller de platine, et y sont soumises à l'étincelle de décharge d'un condensateur de 0,023 μ-farad, intercalé dans le secondaire d'une bobine d'induction. Le spectre de cette étincelle est recueilli sur un spectrographe à 2 prismes de crown uviol et sur un autre à prisme de quartz. Toutes les cendres de venin donnent les raies bleues de Zn 4811 et 4722 ; d'ailleurs, la présence de Zn est aussi reconnue par la raie ultraviolette intense 3345. Cette méthode des spectres de dissociation dans l'étincelle est applicable à la recherche des métaux et métalloïdes avec une sensibilité atteignant le 1/1.000.000 pour la recherche de Fe. R. FABRE.

L'acide iodique, réactif microchimique des combinaisons solubles et insolubles du calcium, du strontium et du baryum ; G. DENIGÈS (*C. R.*, t. **170**, p. 997 ; 4.1920). — On délaye sur une

lame de verre, une parcelle du produit à essayer dans une gouttelette d'eau, et on ajoute au contact de la zone externe de la prép., 1 goutte de IO^3H à 10 0/0. Il se forme très rapidement des crist. caractéristiques mêmes avec les sels insol. Ce sont des octaèdres aigus pour les dér. du Ca, des octaèdres plus courts, très réfringents pour ceux de Sr, et des prismes aiguillés, en faisceaux flexueux, pour ceux de Ba. R. FABRE.

Différenciation des radicaux sulfuriqnes dissimulés et apparents dans les sels complexes; A. KLING et D. FLORENTIN (*C. R.*, t. **170**, p. 993; 4.1920). — Les auteurs ont utilisé, pour l'étude de l'évolution des sol. de sulfate vert de Cr, le chlorhydrate de benzidine, et concluent comme MM. Job et Urbain, que pour l'étude des sulfates complexes, les sels de Ba sont de mauvais réactifs, auxquels on doit substituer ceux de benzidine. On ne saurait cependant inférer l'inactivité de ceux-ci vis-à-vis de tous les sulfates à radicaux dissimulés, car la solidité de la liaison est variable. Les résultats obtenus seront utilement contrôlés par des mesures d'ordre physico-chimique. R. FABRE.

Sur les variations de la composition du phosphomolybdate d'ammonium; S. POSTERNAK (*C. R.*, t. **170**, p. 930; 4.1920). — Le phosphomolybdate d'NH^3, ppté des sol. phosphatées diluées en l'absence des sels de NH^4, possède une comp. normale en P et MoO^3. Il présente cependant un mél., suivant la richesse de la liq. molybdique en NH^3 et la durée de la pptation. En prés. de 5 0/0 de nitrate ou de sulfate de NH^4, le phosphomolybdate, à froid et en sol. azotique, se dépose en combinaison de 16 mol. de sel triammoniacal avec 1 mol. de nitromolybdate : $[16PO^4(MoO^3)^{12}(NH^4)^3 + NO^3(MoO^3)^4.NH^4]$. En milieu exclusivem^t sulfurique et à chaud, on obtient une comb. de 8 mol. de sel triammoniacal et de 1 mol. α-sulfomolybdate : $[8PO^4.(MoO^3)^{12}(NH^4)^3 + SO^4(MoO^3)^4(NH^4)^2]$. Tout se passe donc comme si l'ac. molybdique se trouvait en mil. ac., à l'état tétramolybdique, et se combinait sous cette forme avec (OH) des ac. minéraux en présence. On peut donc admettre les form. suiv. : ac. phosphomolybdique $PO[(MoO^3)^4OH]^3 + aq$; ac. nitromolybdique $NO^2(MoO^3)^4OH$. et ac. sulfomolybdique $SO^2[MoO^3)^4OH]^2$. R. FABRE.

Sur le dosage de l'acide arsénique par la méthode iodométrique; P. FLEDRY (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **21**, p. 385-392; 5.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 317. R. FABRE.

Séparation de l'étain et de l'antimoine. Dosage de l'étain par le cupferron ; A. KLING et **A. LASSIEUR** (*C. R.*, t. **170**, p. 1112 ; 5.1920). — La sol. chlorhydrique de Sn et Sb, oxydée par ClO^3K, est neutralisée par NaOH. On acidifie par HCl, puis on ajoute 5 à 6 gr. ac. tartrique; on introduit dans un vase paraffiné avec 10 cc. HF; après addit. de CH^3CO^2Na, on fait passer H^2S. Sb est seul ppté, car Sn donne, en prés. HF, un complexe où l'ion Sn^{IV} est dissimulé. Après sép. de Sb, on ajoute un filtrat $B(OH)^3$ qui rend à Sn^{IV} sa forme ionique, on porte à l'éb. en ajoutant H^2O^2, et la sol. limpide est refroidie et add. de cupferron. On calcine le ppté blanc formé et l'on pèse SnO^2. R. FABRE.

Détermination rapide des groupes NO^2 par la méthode Young et Swain modifiée; L. DESVERGNES (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2) t. **2**, p. 141-143; 5.1920). — L'auteur a modifié sur certains points la méthode de Young et Swain (1) qui repose sur la réaction suivante :

$$R.NO^2 + 3SnCl^2 + 6HCl = R.NH^2 + 3SnCl^4 + 2H^2O$$

L'excès de $SnCl^2$, est titré à l'iode. Young et Swain pour dissoudre le dérivé nitré, emploient la soude qui dans certains cas donne une coloration brune, ce qui rend impossible tout titrage à l'iode. M. Desvergnes remplace la soude par l'alcool à 95° et dans le cas des corps peu solubles, il utilise un mélange d'alcool et d'acétone. Il opère la réaction dans un appareil formé d'une fiole conique surmontée d'un réfrigérant ascendant et dans lequel on peut faire passer un courant de CO^2. Nous renverrons à l'article original pour le détail de la manipulation, les calculs et les résultats obtenus. Cette méthode rapide est suffisante dans la plupart des cas pour déterminer le nombre de groupes NO^2 dans un corps nitré. Elle ne peut être appliquée dans le cas des nitronaphtalines et de certains composés volatils. H. COUSIN.

Appareil pour le dosage de l'azote nitrique suivant Devarda ; J. ERLICH (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 143-144; 5.1920). — Description d'un appareil destiné au dosage de l'azote nitrique suivant Devarda et pouvant être employé dans les laboratoires industriels. Son emploi ne change en rien la marche générale de l'analyse; le dispositif de M. Erlich constitue un appareil simple et robuste; son seul inconvénient est l'élévation du prix

(1) *Journ. Amer. chim. Soc.*, 1897, t. **19**, p. 812.

actuel, ce qu'il n'y a pas lieu d'envisager lorsqu'on doit effectuer des dosages en série. H. COUSIN.

La dissolution du chlorure de chaux; **Marie CHAMPION** (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 24-28; 1.1920). — L'emploi des solutions de chlorure de chaux pour stériliser les eaux potables étant très fréquent, il est intéressant de déterminer la quantité d'eau nécessaire pour épuiser complètement la poudre de chlorure de chaux, c'est-à-dire de préparer ces solutions avec le minimum de perte. L'auteur a constaté que l'extraction de la partie active ne parait complète que si la quantité d'eau atteint 24 fois le poids du chlorure, autrement dit si on utilise une solution à 4 0/0. Avec des concentrations plus fortes on s'expose à retenir une partie du chlore actif dans les boues résiduaires. H. COUSIN.

La recherche de l'addition de carbonate de sodium au lait; **J. VANDEVELDE** (*Bull. soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 52-55; 2.1920). — L'addition de CO^3Na^2 ou de CO^3NaH au lait, même quand cette addition est faite à la dose de 1 à 2 gr. par litre, n'est pas facile à déceler. L'auteur, après avoir passé en revue les différentes méthodes indiquées dans ce but et démontré leur manque de certitude, propose le procédé suivant. Dans les cendres de 250 cc. de lait il dose les métaux alcalins (K et Na) et les phosphates. Dans le lait normal on a Na 6 0/0, K 20,4 0/0, P^2O^5 26,3 0/0 du poids des cendres. Dans le cas où il y aurait addition de CO^3Na^2 ou de CO^3NaH, la proportion de Na est naturellement augmentée tandis que la proportion d'acide phosphorique est notablement diminuée. H. COUSIN.

Sur l'analyse par distillation des chlorobenzènes industriels; **F. BOURION** (*C. R.*, t. **170**, p. 933; 4.1920). — Le chlorobenzène industriel est un mél. où dominent, C^6H^6, C^6H^5Cl, et $C^6H^4<^{Cl(1)}_{Cl(4)}$, de Eb. = 87°, 130° et 172°, qu'on sépare par dist. pour faire l'analyse. En fractionnant de 10° en 10°, de 80° à 172°, on peut établir le pourcentage de chacun de ces comp. dans chaque fraction, et utiliser ces données à l'analyse industrielle des chlorobenzènes. R. FABRE.

Sur une méthode d'analyse physico-chimique des chlorobenzènes industriels; **F. BOURION** (*C. R.*, t. **170**, p. 990; 4.1920). — Méthode basée sur la comparaison de D. des prod. de fraction-

nement des chlorobenzènes industriels avec des mélanges synthétiques de leur constituant. R. FABRE.

Sur la méthode d'enrichissement modifiée par l'analyse des chlorobenzènes industriels ; F. BOURION et Ch. COURTOIS (*C. R.*, t. **170**, p. 1115, 5.1920). — Outre la distillation et la détermination de D. précédemment signalée, une opération supplémentaire poussée à 160° et la mesure de D à 40° permettent la détermination rapide des divers éléments des chlorobenzènes industriels. R. FABRE.

Impuretés du benzène extrait des chlorobenzènes industriels ; F. BOURION (*C. R.*, t. **178**, p. 1181 ; 5.1920). — On peut isoler par fractionnement convenable, des benzènes extraits des chlorobenzènes industriels, $CHCl^3$ et de l'hexane ainsi que de l'heptane, existant à doses faibles, mais suffisantes pour troubler les résultats fournis dans la méthode de l'auteur pour l'analyse de ces chlorobenzènes. R. FABRE.

Sur le dosage de l'ammoniaque dans les cultures en présence d'urée ; P. THOMAS (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **1**, p. **171**, 11.1918). — A 100° de liquide à essayer, on ajoute quelques gttes HCl pur, puis de l'acétate neutre de Pb à 1/10 jusqu'à cessation de ppité; on ajoute alors CO^3Pb et on laisse digérer 15 heures. On filtre. Le filtrat additionné de 5 gr. MgO est introduit dans un ballon à fond rond et tubulure latérale par laquelle plonge un tube effilé pour rentrer de l'air qu'on purge de NH^3 par barbotage dans SO^4H^2 1/4. Le ballon est adapté à un appareil de Schlœsing ; on fixe au réfrigérant vertical de celui-ci un tube de verre qui plonge dans une fiole conique contenant 10 cc. SO^4H^2 titré. On fait le vide par la tubulure latérale de cette fiole et on chauffe au B.-M., à 40° ; on distille 1/2 heure et on titre SO^4H^2 résiduel avec le tournesol d'orcine comme indicateur. On obtient ainsi rapidement des résultats exacts sans hydrolyse de l'urée. R. FABRE.

Détermination globale des acides organiques non aminés de l'urine ; A. DESGREZ et M. POLONOWSKI (*C. R.*, t. **170**, p. 1008, 4.1920). — 100 cc. d'urine sont évap. au B.-M., après alc. par CO^3Na^2. Le résidu mélangé de sable imbibé d'un léger excès de PO^4H^3 est épuisé à $(C^2H^5)^2O$ contenant 1 0/0 C^2H^6O. La sol. éthérée est agitée avec $Ba(OH)^2$ à 1/10. Il se forme un ppté qu'on pèse après dessiccation à 170°, puis transf. en CO^3Ba qu'on pèse

également. On en déduit le P. M. moyen des ac. org. à sels de Ba, insol.; il est en général voisin de 60. Le liquide contenant les sels sol. est débarrassé de l'excès de $Ba(OH)^2$ par CO^2, puis évaporé; le résidu est pesé avant et après calcination. La valeur du P. M. obtenu est de 130 à 175. Quant à la proport. de (CO^2H) provenant de l'ensemble des ac. non aminés, elle est fournie par le poids total des 2 carbonates de Ba précédents. Cotte méthode permet une mesure de l'imperfection des oxydations des acides non aminés, ainsi que le coef. d'acidose imputable à ces corps. R. FABRE.

Electrodes en verre platiné pour les dosages électrolytiques; **G. MEILLÈRE** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 311-314; 4.1920).

Sur un procédé simple de graduation des uréomètres du type Yvon; **Ch. O. GUILLAUMIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 342-347; 5.1920).

Pompe à vide à mercure; **L. CRISMER** (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 92-97; 3.1920). — Dans cette pompe à mercure du système German et Cardoso l'auteur remplace la manœuvre de montée et de descente de l'ampoule à mercure par la manœuvre d'un robinet à 3 voies qui peut établir la communication avec l'air extérieur; la pression atmosphérique produit le refoulement du mercure, l'absence de caoutchouc dans l'appareil maintient la propreté du mercure. H. COUSIN.

Siphon à amorçage automatique pour touries; **E. RAYMOND** (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 112-113; 4.1920).

La soudure interne dans le travail du verre; **H. VIGREUX** (*Ann. chim anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 145-148; 5.1920).

Note sur les régulateurs de température à mercure; **E. CORDONNIER** (*Bull. Sc. Pharmacol.*, t. **27**, p. 81-82; 2.1920). — Les conclusions de ce travail sont les suivantes : l'emploi du régulateur à mercure tel qu'il est livré par le commerce peut être considéré comme un leurre, si l'on songe seulement à une régulation de 1 à 2°, la quantité de mercure qui serait nécessaire étant hors de proportion avec la capacité de l'instrument. Les constructeurs à la livraison de l'appareil devraient faire connaître la sensibilité de l'instrument. H. COUSIN.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 95. — Calcul du nombre des constituants indépendants d'un système de corps; par M. Louis DUBRÉUIL.

(24.9.1920).

Il n'existe, à ma connaissance, aucune règle pratique permettant de déterminer le nombre des constituants indépendants d'un système quelconque de corps. Les divers ouvrages qui traitent de la question à propos de la règle des phases se bornent à donner, à titre d'exemple, quelques cas classiques très simples, comme celui du système CO^3Ca, CO^2, CaO; mais aucun n'indique un procédé général de calcul s'appliquent aux cas les plus compliqués. L'objet de la présente note est de combler cette lacune, en utilisant une méthode mathématique très élémentaire.

Soit un système de corps en contact S; il est complètement défini au point de vue chimique si l'on connait la nature et la masse de chacune des espèces chimiques qui le constituent: soient donc C_1C_2 ..... Cn les corps, m_1, m_2 ..... m_n leurs masses respectives. Lorsque des réactions se sont produites dans le système S, il se transforme en un autre système S' formé de corps $C'_1C'_2$ ..... $C'_{n'}$ avec les masses respectives m'_1, m'_2 ..... $m'_{n'}$ puis en un système S'', etc.

Toute transformation est d'ailleurs représentable par des formules de réaction qui permettent d'établir des relations linéaires entre les masses des corps réagissants et celles des produits de la réaction. On pourra ainsi, par exemple, exprimer le passage du système S au système S' par des équations telles que:

$$(1)\quad \left|\begin{array}{l} m_1 = b_1^1 m'_1 + b_1^2 m'_2 + \ldots\ldots + b_1^{n'} m'_{n'} \\ m_2 = b_2^1 m'_1 + b_2^2 m'_2 + \ldots\ldots + b_2^{n'} m'_{n'} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ m_n = b_n^1 m'_1 + b_n^2 m'_2 + \ldots\ldots + b_n^{n'} m'_{n'} \end{array}\right.$$

qui définiront une substitution linéaire des variables m par les variables m'.

Dans toutes les transformations, en vertu du principe de la conservation des corps simples, la nature et la masse des corps simples composants sont restées invariables. Désignons par $S_1 S_2 \ldots\ldots S_K$ les corps simples constituants des systèmes S, S', S'', etc., par $p_1 p_2 \ldots\ldots p_K$ leurs masses respectives.

On pourra exprimer les masses $p_1 p_2 \ldots\ldots p_K$ en fonction des masses m des corps C du système S :

$$(2)\quad \left|\begin{array}{l} p_1 = a_1^1 m_1 + a_1^2 m_2 + \ldots\ldots + a_1^n m_n \\ p_2 = a_2^1 m_1 + a_2^2 m_2 + \ldots\ldots + a_2^n m_n \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ p_K = a_K^1 m_1 + a_K^2 m_2 + \ldots\ldots + a_K^n m_n \end{array}\right.$$

Pour écrire les équations analogues dans le système S', il suffira d'effectuer sur ces équations (2) la substitution linéaire définie par les équations (1). De même pour toutes les autres transformations possibles.

On peut d'ailleurs effectuer le calcul inverse et déduire par exemple les masses m des masses p, les coefficients constants des relations étant déduits des coefficients numériques figurant dans les formules des corps C.

Le nombre des constituants indépendants du système est le nombre des variables indépendantes en fonction desquelles on peut exprimer les masses m, ou, ce qui revient au même, les masses p. Or les équations (2) constituent un système de K formes linéaires à n variables. D'après la théorie des formes linéaires, elles sont exprimables en fonction d'un nombre de variables indépendantes égal à l'ordre de leur déterminant principal. Pour avoir le nombre de constituants indépendants, il suffira donc de chercher l'ordre de ce déterminant.

Dans ce but, on formera le tableau rectangulaire (K lignes, n colonnes) :

$$(3)\quad \left\|\begin{array}{cccc} a_1^1 & a_1^2 & \ldots\ldots & a_1^n \\ a_2^1 & a_2^2 & \ldots\ldots & a_2^n \\ \ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots \\ a_K^1 & a_K^2 & \ldots\ldots & a_K^n \end{array}\right\|$$

et, par suppression d'un nombre convenable de lignes ou de

colonnes, on en déduira des déterminants. Le déterminant principal est le déterminant non nul, d'ordre le plus élevé ainsi calculé.

On peut d'ailleurs simplifier considérablement le calcul en évitant la complication qui résulte de l'évaluation des coefficients a.

Dans ce but désignons par $A_1 A_2 \ldots\ldots A_K$ les poids atomiques des corps $S_1 S_2 \ldots\ldots S_K$ et écrivons les formules chimiques et les poids moléculaires des corps $C_1 C_2 \ldots\ldots Cn$.

C_1 a pour poids moléculaire M_1 et pour formule.... $S_1^{\alpha_1^1} S_2^{\alpha_2^1} \ldots\ldots S_K^{\alpha_K^1}$

C_2 a pour poids moléculaire M_2 et pour formule.... $S_1^{\alpha_1^2} S_2^{\alpha_2^2} \ldots\ldots S_K^{\alpha_K^2}$

.....

C_n a pour poids moléculaire M_n et pour formule.... $S_1^{\alpha_1^n} S_2^{\alpha_2^n} \ldots\ldots S_K^{\alpha_K^n}$

Le coefficient a_1^1 exprime la concentration de S_1 dans C; a_1^2 celle de S_1 dans C_2. En général a_t^r exprime la concentration de S_t dans C_r qui a pour formule :

$$S_1^{\alpha_1^r} S_2^{\alpha_2^r} \ldots\ldots S_t^{\alpha_t^r} \ldots\ldots S_K^{\alpha_K^r}$$

On déduit immédiatement de là la relation :

$$a_t^r = \alpha_t^r \frac{A_t}{M_r}$$

Si nous effectuons le remplacement des coefficients a dans le tableau (3) celui-ci deviendra :

$$\left\| \begin{matrix} \frac{A_1}{M_1}\alpha_1^1 & \frac{A_1}{M_2}\alpha_1^2 & \ldots\ldots & \frac{A_1}{M_n}\alpha_1^n \\ \frac{A_2}{M_1}\alpha_2^1 & \frac{A_2}{M_2}\alpha_2^2 & \ldots\ldots & \frac{A_2}{M_n}\alpha_2^n \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots \\ \frac{A_K}{M_1}\alpha_K^1 & \frac{A_K}{M_2}\alpha_K^2 & \ldots\ldots & \frac{A_K}{M_n}\alpha_K^n \end{matrix} \right\|$$

Pour la recherche du déterminant principal, il suffit de s'assurer que le déterminant examiné est nul ou non : on peut donc supprimer sans inconvénient pour cette recherche le facteur A_1 à tous les éléments de la première ligne, A_2 à tous ceux de la deuxième ..... A_K à ceux de la $K_{\text{ième}}$; de même on peut faire disparaître

les facteurs $\frac{1}{M}$ communs à tous les termes d'une même colonne. Le tableau devient ainsi :

$$\left\| \begin{matrix} \alpha_1^1 & \alpha_1^2 & \ldots\ldots & \alpha_1^n \\ \alpha_2^1 & \alpha_2^2 & \ldots\ldots & \alpha_2^n \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \alpha_K^1 & \alpha_K^2 & \ldots\ldots & \alpha_K^n \end{matrix} \right\|$$

Il est formé avec les exposants numériques des symboles des corps simples S dans la formule des corps C, c'est-à-dire avec des nombres entiers généralement très simples; dans la première ligne figurent les exposants de S_1 dans les formules des n corps C; dans la deuxième ceux de S_2, etc. La recherche porte donc en général sur des nombres très simples. On obtient ainsi la règle pratique suivante :

On forme un tableau rectangulaire, en écrivant sur la première ligne les exposants numériques du corps simple S_1 dans la formule des divers corps C qui constituent le système étudié; sur la deuxième ligne on écrit de même les exposants du corps S_2, et ainsi de suite pour tous les corps simples du système. Du tableau ainsi construit, on déduit par la suppression de lignes ou de colonnes, un certain nombre de déterminants qu'on calcule. Le nombre de constituants indépendants est l'ordre du déterminant non nul, le plus élevé.

Soit, par exemple, le système classique CO^3Ca, CaO, CO^2. On écrira :

	Co^3Ca.	CaO.	CO^2.
C.....	1	0	1
O.....	3	1	2
Ca.....	1	1	0

On a d'abord un déterminant du troisième ordre :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 3 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = 3 - 1 - 2 = 0$$

Le système a donc moins de 3 constituants indépendants. Si l'on

passe maintenant aux déterminants du deuxième ordre, on constate qu'ils sont généralement différents de zéro. Ainsi :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 3 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

Le système a donc deux constituants indépendants.

Remarque. — La marche suivie montre que le nombre des constituants indépendants est au plus égal au plus petit des nombres K ou n, c'est-à-dire des corps simples composants ou des espèces chimiques qui forment le système.

Il importe d'ailleurs de bien tenir compte dans la construction du tableau, des corps composant le système S.

Soit, par exemple, le système classique HI, H^2, I^2. On a le tableau :

	HI.	H^2.	I^2.
H.....	1	2	0
I.....	1	0	2

et l'on trouve immédiatement un déterminant non nul du deuxième ordre, par exemple :

$$\begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} = 4$$

Le système a donc en général deux constituants indépendants. Mais, dans les expériences classiques de M. Lemoine, on mettait en expérience une certaine masse d'acide iodhydrique. Le tableau doit alors être modifié de la façon suivante :

	HI.
H.....	1
I.....	1

ce qui démontre que, dans le cas présent, on a un seul constituant indépendant.

Des considérations analogues peuvent intervenir pour diminuer le nombre des constituants pour des proportions convenablement choisies des corps mis en réaction. Ainsi le mélange équimoléculaire d'hydrogène et d'iode, également étudié par M. Lemoine, se comporte exactement comme l'acide iodhydrique, et n'admet par suite qu'un seul constituant, bien que le calcul en indique deux dans le cas général.

N° 96. — Distillation d'un mélange ternaire dont un constituant n'est pas volatil; par M. Paul PASCAL.

(1.10.1920).

Je me propose ici de faciliter l'exposé d'un prochain mémoire en développant et généralisant une note parue aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (1917, t. 165, p. 589) sur la distillation des mélanges sulfonitriques. Le travail initial qui lui a donné naissance paraîtra in extenso dans les *Annales de chimie*.

La distillation d'un mélange ternaire, dont un constituant n'est pas volatil dans les conditions de l'expérience, se présente assez fréquemment dans la pratique. C'est le cas de l'évaporation d'une solution d'un sel ou d'un solide dans un mélange de deux solvants (coton-poudre, collodions et succédanés; extraction de corps gras, etc.), le cas de la concentration par l'acide sulfurique d'un acide nitrique faible, ou la dénitration d'un vieil acide de nitration, etc.

Dans tous ces cas, l'étude du phénomène peut se faire graphiquement par l'emploi d'un petit nombre de règles simples; nous les exposerons plus facilement en raisonnant sur un exemple concret; celui des mélanges sulfonitriques : eau-acide nitrique-acide sulfurique.

Indépendamment de l'influence d'une addition d'acide sulfurique sur le point d'ébullition d'un acide nitrique, on constate un enrichissement rapide en acide nitrique des vapeurs dégagées pendant l'ébullition. Comme nous l'avons déjà indiqué (loco citato), le titre des vapeurs émises à la température d'ébullition sous la pression normale est donné pour les mélanges sulfonitriques par le graphique n° 1 sur lequel on a tracé de 10 en 10 0/0 les lieux des points figuratifs des liquides donnant par distillation des produits de même composition. N, H, S représentent respectivement les sommets figuratifs de l'acide nitrique, de l'eau et de l'acide sulfurique.

La distribution de ces courbes montre, qu'au moins pour les acides ni trop riches en eau, ni trop faibles en acide nitrique, la composition des vapeurs dépend seulement de la teneur en eau du mélange en ébullition. Dès qu'il y a moins de 30 0/0 d'eau dans le liquide, la vapeur en contient moins de 10 0/0; mais pour les acides plus faibles, le titre de la vapeur émise baisse très rapidement.

On a constaté également que l'abaissement de la pression

déforme et déplace à peine ces courbes d'égale concentration, avec tout au plus une tendance à l'enrichissement en acide nitrique. Ainsi, on conclut indirectement que pendant leur échauffement progressif, les liquides sulfonitriques émettent des vapeurs dont la concentration acide varie faiblement, pour baisser un peu au voisinage de l'ébullition franche.

Étude graphique de la distillation. — Désignons sous le nom de courbe *n* le lieu des points figuratifs des mélanges donnant par

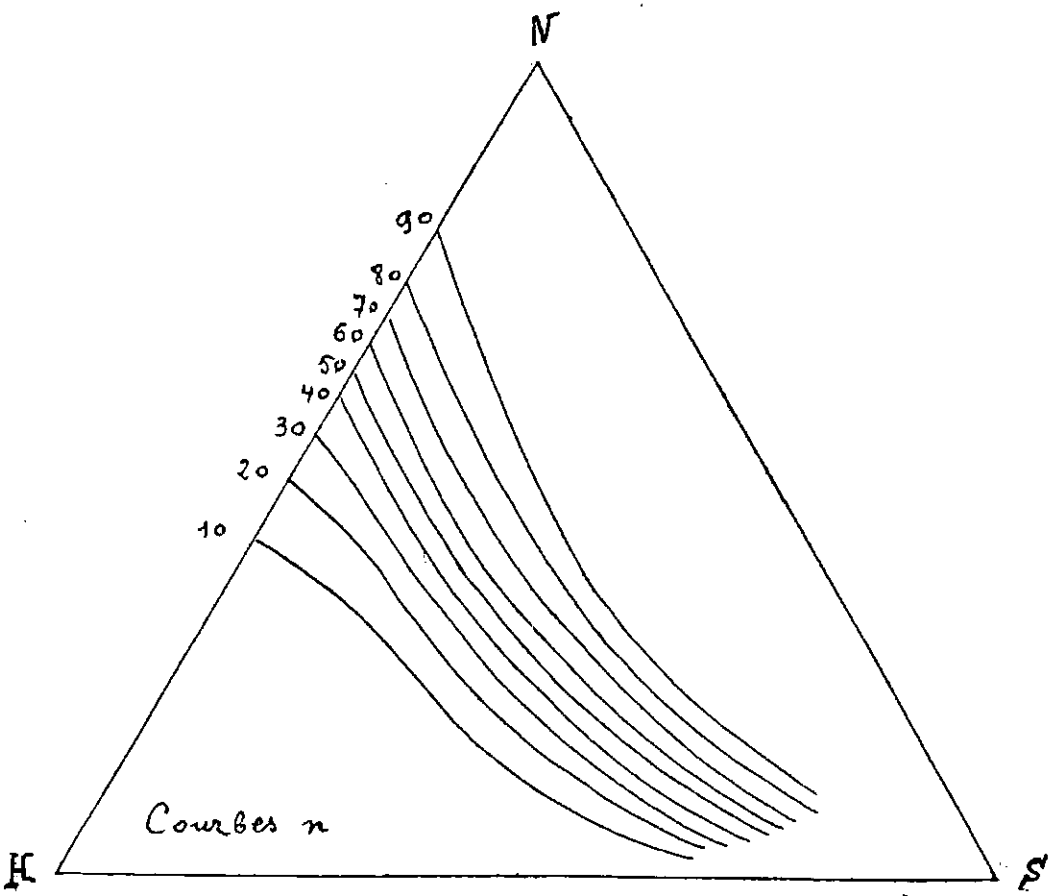


Fig. 1.

distillation une vapeur nitrique de concentration *n*. Pendant cette distillation, le point figuratif P du liquide, situé à chaque instant sur une nouvelle courbe *n*, se déplace sans cesse suivant le segment *n*P qui joint au point P le point *n* représentant sur la droite NH la vapeur qui passe. *n*P est donc à chaque instant la tangente à la trajectoire de P, et le tracé du chemin décrit par le point figuratif du liquide qui distille revient à mener les éléments rectilignes PP'; P'P'' ... obtenus en joignant les points successifs P, P', P'', aux points *n*, *n'*, *n''* correspondant aux courbes *n* traversées à chaque instant par la trajectoire. Nous proposons d'appeler le chemin

décrit par le point P la *trajectoire de distillation* du liquide initial P. On remarquera que par un point du plan passe une trajectoire de distillation, mais une seule (*fig.* 2).

Trois courbes remarquables se présentent alors dans le plan de figure.

1° Menons du point n de la droite NH une horizontale qui coupe en M_0 la courbe n correspondante (*fig.* 3). Le lieu C_0 des points M_0 représentera l'ensemble des points où la trajectoire de distil-

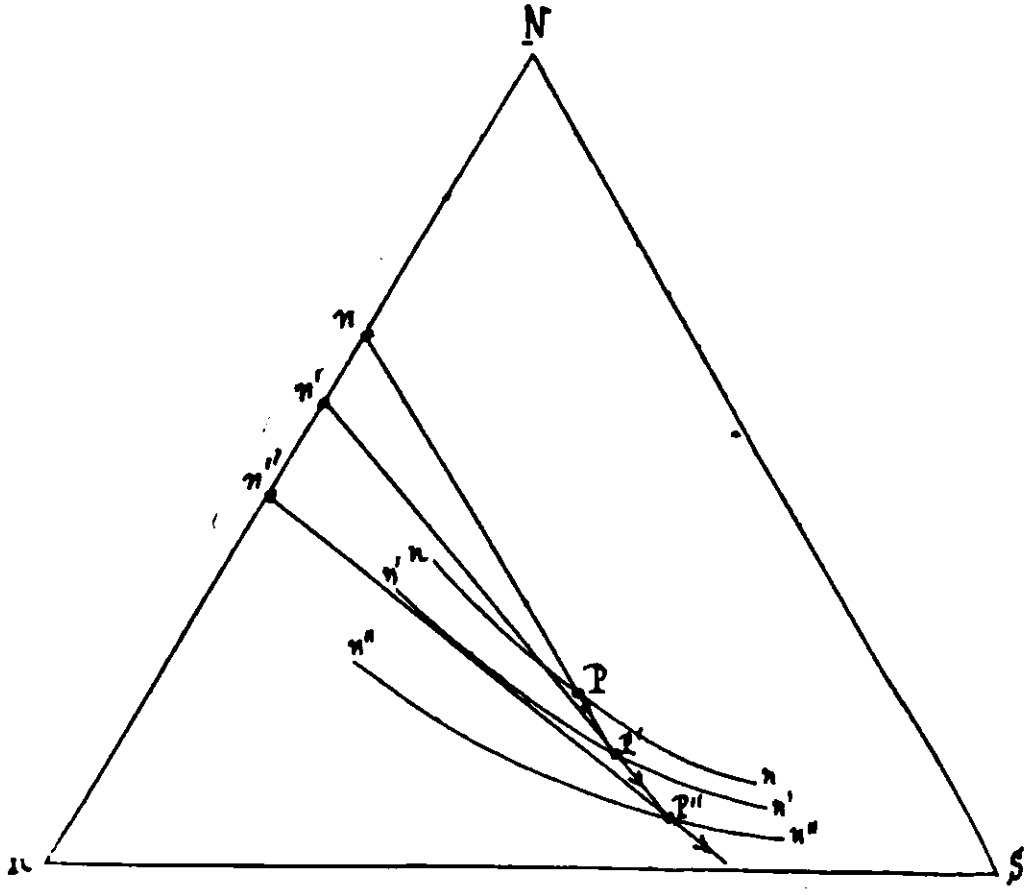


Fig. 2.

lation possède une tangente horizontale, ou bien encore le moment où le liquide bouillant passe par la concentration maxima en acide nitrique.

2° Traçons le lieu C_1 de l'intersection des droites Sn avec les courbes n correspondantes. Toutes les trajectoires de distillation couperont C_1 de telle façon que la tangente au point de rencontre passe par le point figuratif de l'acide sulfurique (on aurait pu remplacer S par le point figuratif d'un acide concentré sur la droite HS).

Or, si l'on regarde un mélange sulfonitrique comme un mélange

d'acide sulfurique à 100 0/0 (ou plus faible) et d'acide nitrique dilué que l'on a voulu concentrer, la courbe C_1 divise le plan en deux régions intéressantes.

La région de gauche contiendra tous les mélanges faibles qui, au début de la distillation, donnent des vapeurs moins riches que l'acide initial; la région de droite correspondra aux vapeurs plus riches. Cette courbe C_1 est très voisine de la courbe C_0 et la forme

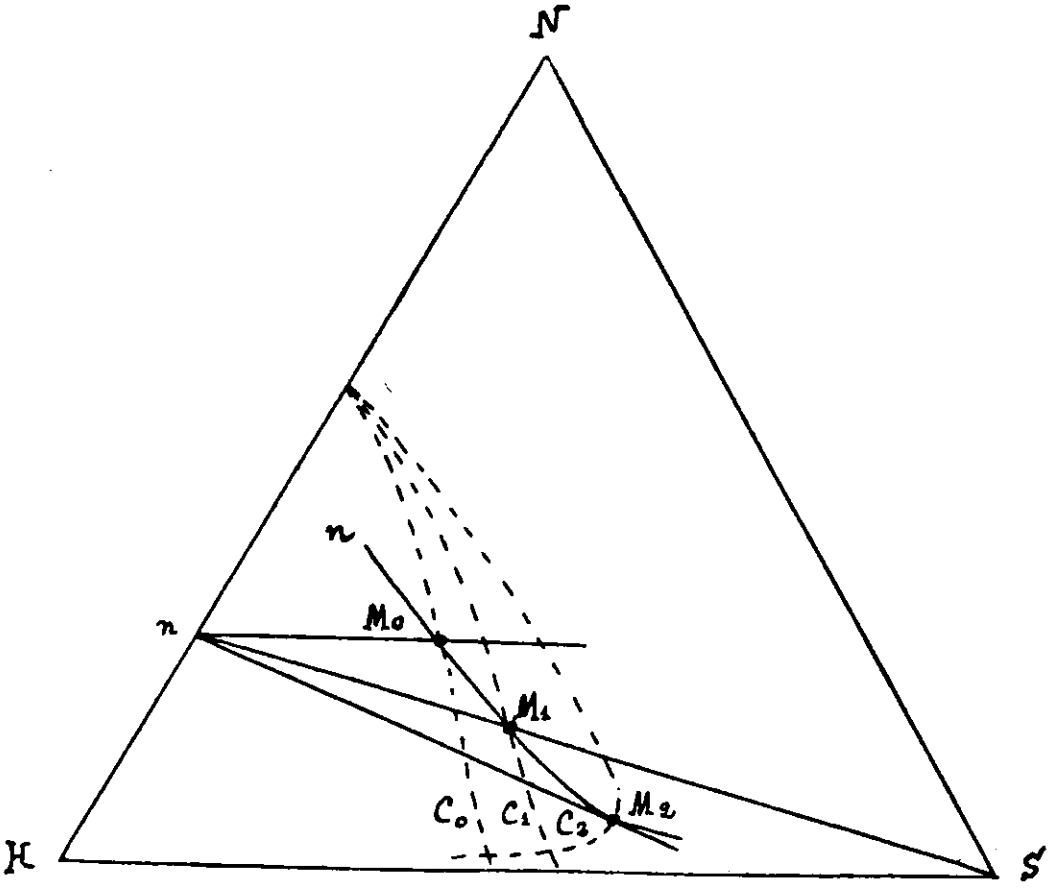


Fig. 3.

en est très voisine, au moins dans le cas des mélanges ternaires actuels.

3° Menons enfin par chaque point n de la droite NH la tangente nT à la courbe n correspondante. Le lieu des points de contact T sera une troisième courbe remarquable C_2. Tous ces points T appartiendront en effet à des trajectoires de distillation tangentes en T à la courbe n; les liquides correspondants émettront à ce moment des vapeurs de concentration n. Or la forme et la position des courbes n sont telles qu'elles ne sont pas coupées par les trajectoires qui leur sont tangentes extérieurement. De part et d'autre du point T, la trajectoire passe donc par des points correspon-

dant à des vapeurs de concentration inférieure à n. La courbe C_2 est donc le lieu des points figuratifs par lesquels passe le liquide au moment où il émet la vapeur de richesse maxima.

Mais l'extrémité de la tangente qui balaie la droite NH rebrousse au moment où son point de contact se trouve sur la courbe C_2, puisqu'à ce moment la concentration en acide nitrique de la vapeur passe par un maximum. La courbe C_2 est donc également le lieu des points d'inflexion des trajectoires de distillation; leur concavité,

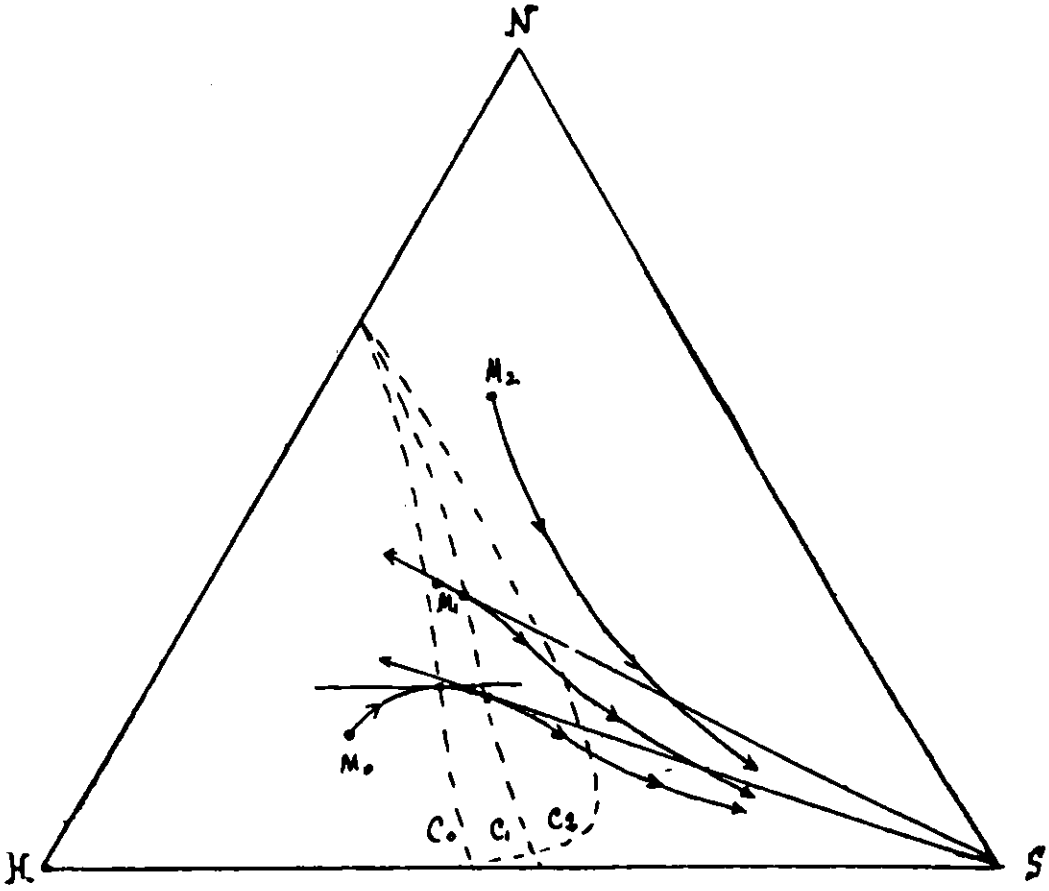


Fig. 4.

tournée vers le bas dans la région des liquides faibles, se retourne vers le sommet du triangle dans la région des acides plus concentrés.

La courbe C_2 divise d'ailleurs le plan en deux régions :

1° La région adjacente au sommet H contenant les points figuratifs des mélanges dont les vapeurs passent par un maximum d'acidité au cours de l'ébullition.

2° La région contenant les points figuratifs des mélanges dont les vapeurs émises ont une acidité constamment décroissante pendant l'ébullition.

La figure 4 donne quelques exemples de trajectoires de distillation. On pourrait remarquer encore que la position relative des trois courbes C_0, C_1, C_2, montre que le moment où les vapeurs dégagées possèdent l'acidité maxima ne coïncide pas en général avec le moment où le liquide bouillant passe par le maximum de concentration en acide nitrique; ce phénomène ne se présente que pour les mélanges situés sur C_2 ou à droite de C_2.

Enfin, on remarquera, en vertu du mode même de leur construc-

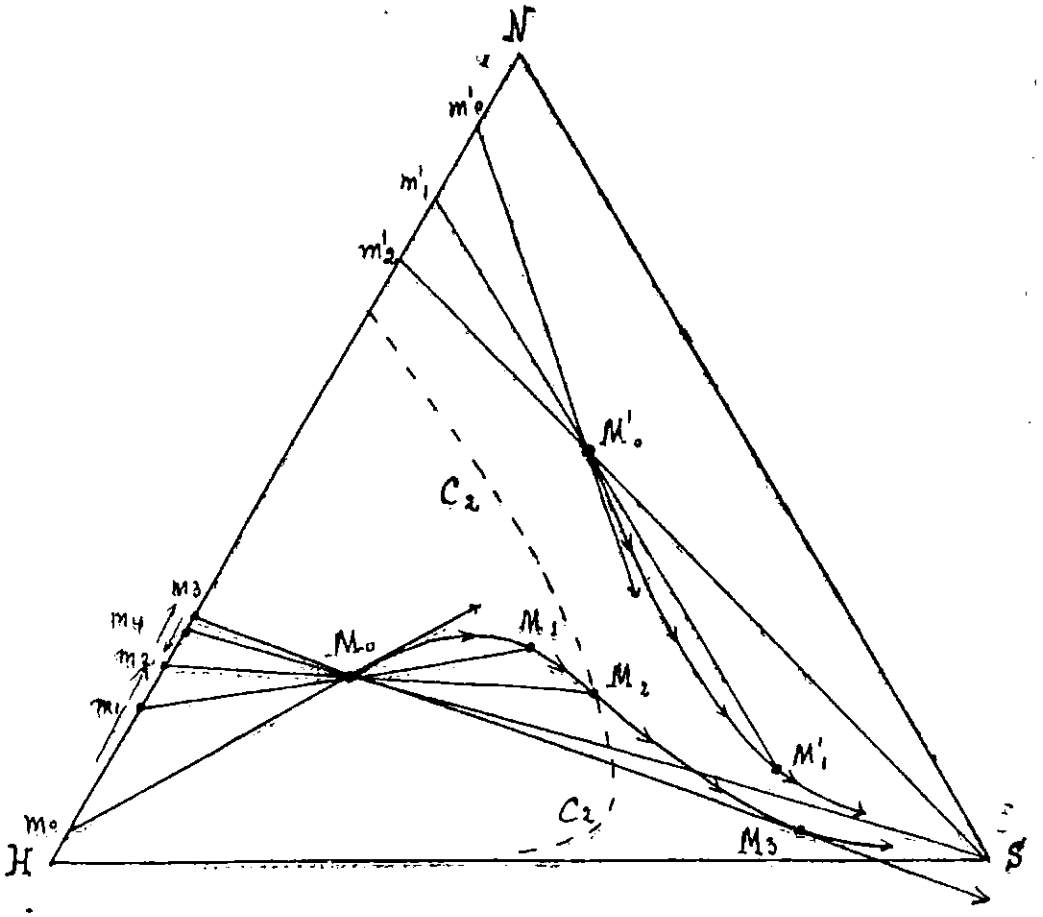


Fig. 5.

tion, que les 3 courbes C_0, C_1, C_2, passent par le point de la droite HN qui correspond au maximum des points d'ébullition (liquide de composition n émettant une vapeur de composition n) et auquel aboutit la courbe pour laquelle $n = 68,4$ 0/0.

Application à la concentration des acides nitriques. — On peut obtenir un acide nitrique concentré par distillation pure et simple avec de l'acide sulfurique en proportion convenable. Il y a alors deux manières de conduire l'opération suivant la composition du liquide initial.

Supposons d'abord (*fig.* 5) que le point figuratif du mélange pri-

mitif M_0 soit à gauche de la courbe C_2; on recueille alors, par la condensation globale de la vapeur un acide nitrique dont l'acidité (valeur initiale donnée par la tangente $m_0 M_0$ à la trajectoire) va constamment en croissant au début.

Quand, par exemple, le point figuratif du liquide restant atteint la position M_1, l'acide condensé a la composition globale m_1 et son poids est la fraction $\frac{M_1 M_0}{M_1 m_1}$ de celui du liquide initial à concentrer.

En M_2 (situé sur la courbe C_2) les vapeurs qui passent ont la concentration maxima, mais il n'en est pas de même encore pour l'acide condensé représenté par m_2, car, au-delà, la concentration des vapeurs baisse assez lentement pour avoir le temps de compenser la dilution du distillat initial. La concentration maxima de l'acide recueilli, m_3, n'est atteinte qu'au moment où le liquide en ébullition atteint le point de contact M_3 de la tangente issue de M_0 a la trajectoire. C'est le moment de couper la distillation, car à partir de là les queues feraient baisser le titre de l'acide jusqu'à la valeur limite m_4 donnée par l'intersection de NH avec la droite SM_0.

Qnand, au contraire, le point figuratif M'_0 se trouve à droite de C_2 (et c'est le cas des mélanges courants que l'on distille) l'acide recueilli, de concentration initiale m'_0, ($m'_0 M'_0$ tangent à la trajectoire en M'_0) baisse constamment jusqu'à la valeur minima m'_1 donnée par la droite SM'_0. Il faudra donc, en général, couper la distillation avant la fin et le rendement ne sera jamais très bon.

(Faculté des sciences de Lille).

N° 97. — Sur les propriétés colloïdales des solutions aqueuses du Salvarsan; par M. Z. KLEMENSIEWICZ.

(15.7.1919).

Le dichlorhydrate de dioxy-4.4-diamido-3.3-arsénobenzol, plus connu sous le nom du « Salvarsan » ou produit « 606 » est un corps présentant, non seulement pour la médecine mais aussi pour la chimie pure, un notable intérêt. On connaît la facilité avec laquelle ses molécules entrent en réaction avec les corps les plus variés. Il ne saurait nous étonner alors d'apprendre qu'elles se réunissent aussi entre elles pour former de grandes molécules ou complexes. En préparant des solutions du Salvarsan un peu concentrées, on voit qu'à l'encontre de son dérivé sulfoxylé (« néosalvarsan » ou « 914 «), le 606, au lieu de fondre, s'imbibe d'eau

aux premiers moments en formant une *gelée* qui ne se dissout que lentement. Il est frappant que ce soient surtout les derniers restes de cette gelée qui demandent beaucoup de temps pour fondre, malgré que la solution soit loin d'être saturée. En cherchant une explication de ces phénomènes j'ai entrepris l'étude des viscosités des solutions du 606 par la méthode ordinaire d'écoulement par des tubes capillaires. Mes expériences m'ont appris que la viscosité d'une solution déterminée n'est pas tout d'abord constante mais qu'elle s'*accroît* depuis le moment de la préparation pour atteindre une valeur grossièrement constante, beaucoup plus élevée que la valeur initiale.

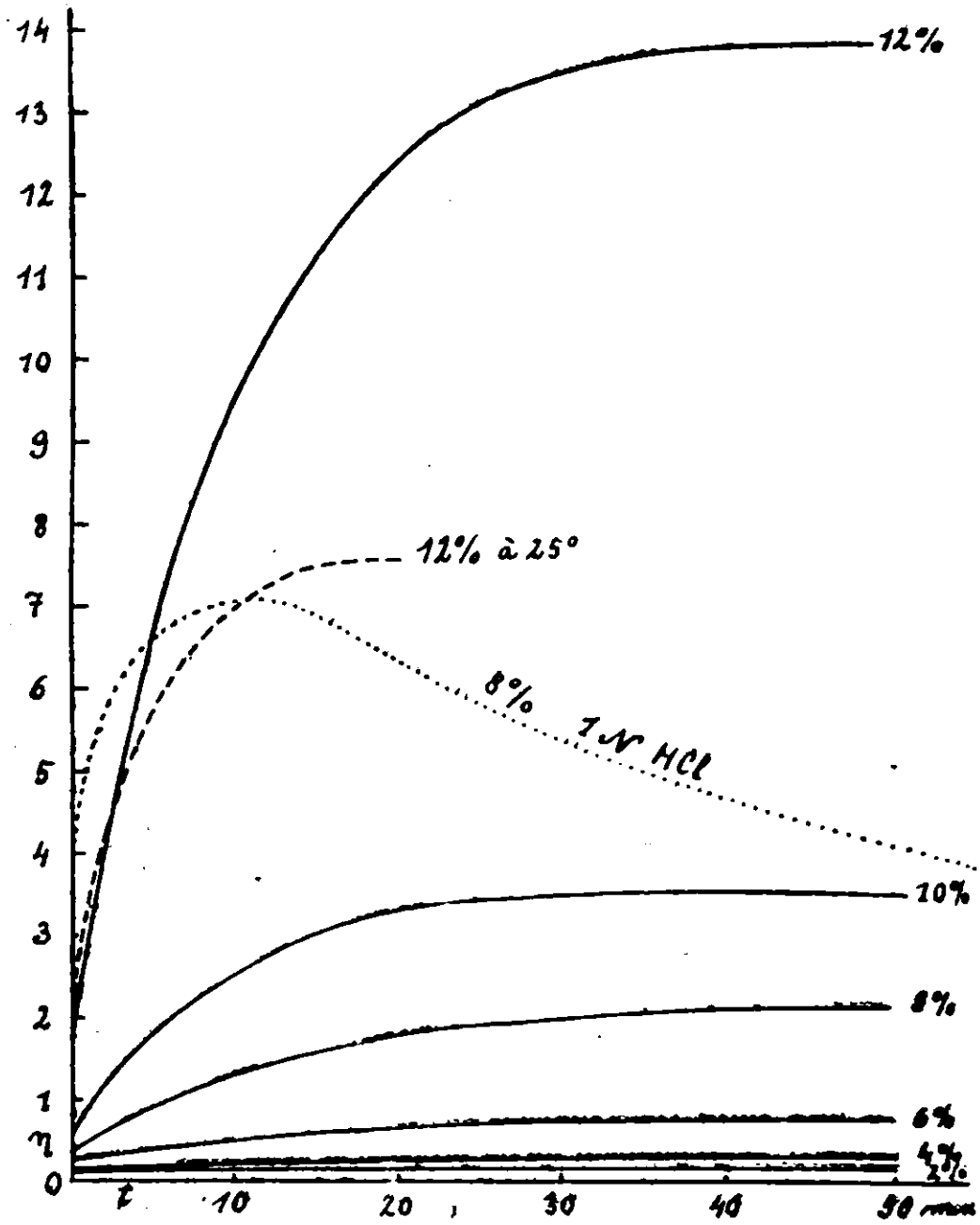
Titre des solutions.	I. η_∞.	II. $\frac{d\eta}{dt}$.
2 0/0	2,3	0,00015
4	3,7	0,00083
6	8	0,0039
8	20	0,012
10	36	0,030
12	140	0,13

Les courbes pleines de la figure illustrent le changement de la viscosité relative (la viscosité de l'eau à 15° étant choisie comme unité) des solutions à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 pour cent, maintenues à la température de 15°. Les abcisses marquent le temps en minutes. Les tableaux I et II contiennent respectivement les valeurs finales de viscosité η_∞ et les vitesses initiales d'accroissement $\frac{d\eta}{dt}$.

1° On voit qu'aussi bien cette *vitesse initiale* que la *valeur finale augmentent* très considérablement *avec la concentration* des solutions. Ceci explique qu'on ne peut pas obtenir pratiquement des solutions concentrées du 606, parce qu'elles se gélatinisent après un temps d'autant plus court, qu'elles sont plus concentrées. Il en découle une autre conséquence désagréable pour l'exactitude de nos mesures. Déjà pendant qu'on prépare la solution, sa viscosité augmente d'une manière variable et l'origine des temps est mal déterminée par conséquent.

Si en *diluant* une solution à 10 0/0 qui a déjà atteint sa valeur finale, on prépare *vite* des solutions *moins concentrées*, celles-ci montrent des valeurs de viscosité *plus élevées* que les η_∞ correspondantes. Ces valeurs élevées *décroissent avec le temps* pour se rapprocher suffisamment des valeurs η_∞ du tableau. Ce sont les solutions le moins concentrées qui accusent le mieux ce phénomène.

2° Si nous maintenons entre deux mesures la solution à une *température plus élevée* (les mesures elles-mêmes sont toujours faites à 15° et on attend quelques minutes pour que la solution et l'appareil prennent cette température), la viscosité atteint plus vite



son η_∞ mais cette valeur est plus petite que pour une solution maintenue à 15°. La courbe à traits interrompus est relative à une expérience faite à 25° avec une solution à 12 0/0. Une solution à 10 0/0, scellée dans une ampoule remplie d'azote, a été chauffée pendant 5 heures à 50° et laissée ensuite 4 jours à 15°. Elle n'a atteint que $\eta_\infty = 15$, soit moins de moitié de η_∞ correspondante

(36). On voit que la *réversibilité complète manque*, ce qui peut être du à une *décomposition chimique*.

3° Le *titre d'acidité* de la solution influe sur l'*allure des courbes*. La courbe pointillée montre la variation de la viscosité d'une solution à 8 0/0 dans l'acide chlorhydrique normal. On voit l'augmentation de $\frac{d\eta}{dt}$, la valeur de η_∞ est triplée. La viscosité baisse ensuite, ce qui est dû à une action chimique de l'acide, car on voit bientôt apparaitre un précipité. Le produit du commerce accusant des différences assez notables dans leurs titres d'acidité (1) il faut faire toute la série des mesures sur les échantillons du même lot, ce qui a été le cas dans l'étude présente. Notre produit contenait $0^{gr},142$ HCl par gramme. D'autre part je crois que le degré de polymérisation (voir plus bas) de chaque lot est influencé par son passé, surtout que le changement se poursuit même à l'état solide. Une solution à 10 0/0 ayant atteint son η_∞ a été précipitée et redissoute par quelques gouttes de lessive de soude concentrée. La viscosité est tombée brusquement à 2,1 et la chute s'est prolongée pendant 2 jours pour atteindre 1,3 ce qui représente à peu près la viscosité d'une solution à 10 0/0 du produit 914. C'est aussi comme ordre de grandeur la viscosité des solutions des sels sodiques de l'acide cinnamique, phtalique et d'autres corps aromatiques d'une grandeur moléculaire pareille.

D'après ce résultat les solutions aqueuses acides de 606 se rangent parmi les *colloïdes* appelés *stables*, « lyophiles » ou « émulsoïdes » avec les solutions de gélatine, des albumines, etc... Il faut remarquer que le produit 606 possède également la *fonction aminée*. Comme sa structure est connue, l'étude de ses propriétés pourrait peut-être nous aider dans l'investigation des corps précités. Elle n'est pas d'autre part sans intérêt pour l'exploration du mécanisme d'action thérapeutique du 606.

En ce qui concerne la cause des phénomènes décrits ici, on pourrait tout d'abord supposer, vu la grande oxydabilité du 606, que l'augmentation de viscosité est due à une réaction chimique de ce genre. Mais il se trouve que *le phénomène est sensiblement le même* pour les solutions maintenues *dans un gaz inerte* et que dans tous les cas la surface libre a été petite. D'ailleurs l'oxydation du 606 produit des corps connus, bien cristallisés, dont les solutions montrent une viscosité normale. Il faut au contraire croire que *les solutions du salvarsan donnent lieu* à une *polymérisation*

(1) L'acidité théorique de dichlorhydrate n'est pas maintenue en pratique.

très forte de la molécule, accompagnée probablement d'une hydratation. Cette *réaction semble obéir aux lois générales* de la *mécanique chimique* comme le montrent l'*action de la température* et de la *concentration*. Il est intéressant qu'elle soit due aux ions $(AsC^6H^3OHNH^2H)^+$, tandis que les ions $(AsC^6H^3NH^2O)^-$, présents dans les solutions alcalines, ne semblent pas enclins à cette transformation.

N° 98. — Action des solutions très concentrées d'acide iodique sur le gaz ammoniac; par MM. G. DENIGÈS et J. BARLOT.

(22.9.1920).

L'un de nous a montré (1) qu'une solution à 10 0/0 d'acide iodique (concentration optima pour le cas étudié) se prêtait remarquablement à la caractérisation par voie microchimique du gaz ammoniac même extrêmement dilué, par formation de cristaux quadratiques d'iodate neutre d'ammonium qui prend à peu près exclusivement naissance au-dessous de ce degré de concentration de l'acide et cela quelle que soit la quantité d'ammoniaque participante; la dissociation du diiodate, qui tend à prendre naissance quand la concentration des ions IO^3 est supérieure à 10 0/0, étant sensiblement complète quand le titre descend au-dessous de cette limite.

Nous avons étudié, dans cette note, l'action sur le même composé gazeux des solutions très concentrées d'acide iodique.

Lorsqu'une goutte d'une solution renfermant parties égales de cet acide et d'eau est mise en présence de gaz ammoniac, elle se recouvre d'un enduit blanc formé d'agrégats d'aiguilles de diiodate peu stable. En portant cette goutte et son enduit sur une lame de verre et en la délayant dans une gouttelette d'acide iodique, le précipité se dissout (à moins qu'il ne soit trop abondant), mais en frottant avec une baguette de verre la zone de la lame renfermant la goutte clarifiée, cette dernière devient bientôt opaque et se remplit d'un très grand nombre de cristaux rhombiques de triiodate d'ammonium.

On peut étendre cette réaction à la recherche de l'ammoniac salifié après avoir libéré le gaz NH^3 par un alcali et en recouvrant le récipient où il se dégage avec une lame de verre portant sur sa

(1) G. DENIGÈS, L'acide iodique réactif microchimique caractéristique de l'ammoniac gazeux (*C. R.*, juillet 1920, t. 171, p. 177.

face inférieure, en regard avec NH^3, une gouttelette d'acide iodique à parties égales d'acide et d'eau.

Au bout d'un temps variant de quelques minutes à une heure, suivant la dose, on peut obtenir des cristaux rhombiques même avec 1/20 de milligramme de NH^3 salifié (1). Ces cristaux se forment spontanément quand la quantité d'ammoniac est suffisamment faible; ce n'est que pour les teneurs les plus élevées de ce corps qu'il est nécessaire de traiter le produit de l'action par une nouvelle quantité d'acide iodique et d'agiter sur lame. Si la durée du contact nécessaire pour amener la formation du triiodate a amené la dessiccation de la goutte, on rendra les cristaux rhombiques très apparents en ajoutant une gouttelette d'eau.

L'action remarquable exercée par le gaz ammoniac sur les solutions concentrées d'acide iodique permet, par une expérience très simple, de mettre en évidence la formation successive des trois iodates connus; il suffit, pour cela, de placer sur une lame porte-objet une goutte d'acide iodique concentré (à 50 0/0, par exemple) et une goutte d'ammoniaque pure, séparées par une distance de quelques millimètres. On observe au microscope les bords de la goutte d'acide; les vapeurs ammoniacales dégagées réagissent instantanément et donnent un précipité blanc qui s'accroît rapidement; on y distingue des cristaux quadratiques d'iodate neutre, en général peu nombreux et localisés sur le pourtour de la goutte, puis des masses aiguillées de diiodate; dans l'amas compact que forme celui-ci apparaissent bientôt des vacuoles ou des zones claires qui se remplissent de cristaux de triiodate, rhombiques ou hexagonaux, et qui peuvent atteindre de grandes dimensions (jusqu'à un millimètre environ).

Au fur et à mesure que les cristaux rhombiques prennent naissance le diiodate et l'iodate neutre disparaissent et, au bout de peu de temps, il n'y a plus sur toute la surface occupée par la goutte d'acide que des cristaux du triiodate.

(1) On peut déceler jusqu'à $0^{mgr},002$ d'ammoniac, libéré d'une solution saline par un alcali, en opérant comme suit : la gouttelette de réactif iodique placée sur la lame de verre au-dessus des vapeurs ammoniacales, suivant le dispositif préconisé par l'un de nous (*loc. cit.*) ne doit pas avoir un diamètre supérieur à 1 mm. Au bout de 3 à 4 heures de contact et s'il s'est formé au pourtour de la préparation un très fin liseré blanc, on le répartit, avec une pointe de verre très aiguë, dans l'intérieur de la gouttelette; on laisse, de nouveau, en contact pendant 2 heures avec les vapeurs et l'on voit, au microscope, la préparation parsemée de lamelles rhombiques.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Sur le vieillissement des catalyseurs colloïdaux (platine, palladium); **M. GREGORIO DE ROCASOLANO** (*C. R.*, t. 172, p. 301; 8.1920). — Il se produit, dans les colloïdes catalyseurs, une évolution qui débute par un accroissement de leur activité, puis diminue lentement. Cette évolution est commune aux colloïdes organiques aussi complexes que l'invertase, et aux colloïdes inorganiques tels que les électrodes de Pt. La cause de cette variation parait être la variation de conc. d'O dans les colloïdes de Pt ou de Pd.

R. FABRE.

Ethanolyse d'une matière graase; **L. CRISMER** (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. 29, p. 33; 1.1920). — On peut suivre la marche d'une alcoolyse (éthanolise dans le cas de l'alcool éthylique) au moyen des temp. de solution (t. s.) qui fournissent des renseignements sur la vitesse, l'arrêt et l'équilibre final. Un tube scellé contenant un peu de l'huile étudiée, additionnée de 2 à 3 vol. d'alcool el d'une goutte d'HCl est fixé à un thermomètre chauffé dans un bain de glycérine jusqu'à sol. homogène. L'opération est terminée quand la sol. se maintient sans séparation après refroidissement à 15°.

H. COUSIN.

Acide et anhydride acétique; **L. CRISMER** et **T. TIMMERMANS** (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. 29, p. 46-52; 2.1920). — On peut suivre la déshydratation de l'acide acétique par P^2O^5, au moyen de sa t. c. s. dans un pétrole russe. La t. c. s. de l'acide rigoureusement anhydre est avec ce pétrole 49°,5. Avec le même pétrole la t. c. s. pour un anhydride parfaitement pur est 91°. La t. c. s. des solutions d'acide et d'anhydride acétique n'est pas la moyenne des constituants et ne peut servir à leur dosage.

H. COUSIN.

Sur la préparation d'éthera-sels par distillation d'un mélange d'acide organique et d'alcool; **H. WUYTS** et **R. BAILLEUX** (*Bull. soc. chim. de Belgique*, t. 29, p. 55-67; 2.1920). — Dans ce mémoire l'auteur étudie, au point de vue du rendement,

l'éthérification de quelques alcools par certains acides organiques (alcools méthylique, éthylique, isobutylique, isoamylique et acides formique, acétique, lactique, tartrique). L'addition d'un catalyseur, l'acide paratoluène sulfurique, du reste déjà préconisée par Kraft, augmente notablement le rendement, surtout dans le cas des acides lactique et tartrique. H. COUSIN.

Action sur la chlorophylle des radiations de différentes longueurs d'onde; R. WURMSER (*C. R.*, t. 170, p. 1611; 6.1920). — La susceptibilité photochimique varie avec λ d'une façon proport. à la constante d'absorption, sauf au voisinage du minimum d'absorption. Les radiations dont les fréquences correspondent aux 2 bandes ppalea rouge et violette de la chlorophylle, sont, à énergie égale absorbée, également actives. R. FABRE.

Oxydation de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin en présence de sulfate ferreux; G. GIRE (*C. R.*, t. 171, p. 174; 7.1920). — L'oxydation semble en relation avec la nature des sels formés par le mél. ($As^2O^3 + NaOH$). Fe est en outre masqué à ses réactifs habituels pour les teneurs en NaOH faibles. La quantité d'O absorbée est proport. à la quantité de Fe, le coef. de proportionnalité étant défini par la teneur en NaOH. Dans aucun cas, ce coeff. n'est > 1. Le stade ferrique est toujours dépassé, sans qu'on puisse assurer la form. de FeO^2. R. FABRE.

Production des chlorures par réactions amorcées; E. BERGER (*C. R.*, t. 171, p. 29, 7.1920). — L'auteur indique un certain nombre de réactions amorcées produisant des chlorures (Al, Si, $Mg + PCl^5$ et chlorures métalliques, composés chlorés du $C + Zn$ pulv., etc.). Ces réactions ont été employées à la production de nuages, pendant la guerre; on s'est servi surtout de CCl^4 ou $C^2H^2Cl^4$ mélangés à Zn pulv. et Kieselguhr, pâte s'enflammant facilement par amorçage et dégageant des vapeurs de $ZnCl^2$.

R. FABRE.

Sur la constitution du sulfate chromique complexe gris lilas; A. RECOURA (*C. R.*, t. 170, p. 1494; 6.1920). — Le sulfate chromique gris lilas, précédemment décrit (voir *Bull.* (4), t. 27, p. 347), peu complexe à l'origine, se transforme spontanément, en quelques heures, en un sulfate totalement complexe, sans que les circonstances extérieures influent sur cette transf. Il semble formé par l'union du sulfate violet normal avec un sulfate vert tridiasi-

mulé, qui à l'origine, n'exerce aucune action dissimulatrice sur les radicaux SO^4 du sulfate violet, et qui se transf. en quelques heures, en une autre variété de sulfate vert, également tridissimulé, mais qui a le pouvoir de dissimuler les 6 radicaux SO^4 du sulfate violet. Cette transf. spontanée du sulfate vert n'est autre chose que sa transf. en sulfate polymérisé $(Cr^2.3SO^4)^2$. C'est un cas particulier d'un phénomène général. Le sulfate vert de chrome, lorsqu'il est polymérisé, a le pouvoir de masquer les radicaux SO^4 de tous les sulfates métalliques. R. FABRE.

Action catalytique des sels de cuivre sur l'oxydation à l'air des composés ferreux; **L. MAQUENNE** et **E. DEMOUSSY** (*C. R.*, t. **171**, p. 65; 7.1920). — Les sels de Cu exercent sur les comp. ferreux une action catalytique qui a pour effet de favoriser leur oxydation à l'air. Cette action est comparable à celle des diastases, et elle se manifeste en sol. assez dil. pour qu'on puisse admettre que la dissociation électrolytique des sels ferreux et cuivriques est totale; elle porte surtout sur les sels de Fe à ac. faibles, et est en rapport direct avec la dissociation hydrolytique.

R. FABRE.

Sur le recuit du fer électrolytique; **J. COURNOT** (*C. R.*, t. **171**, p. 170; 7.1920). — Fe électrolytique contient des quantités importantes d'H que le recuit sépare facilement. T de 950°, 2 heures, est nécessaire pour avoir un recuit complet. La structure caractéristique de l'hydrure existe encore après recuit à 750°, mais elle disparait après recuit de 1 heure à 850°. R. FABRE.

Similitude d'aspect micrographique existant aux divers états, entre les alliages fer-carbone (aciers), cuivre-étain (bronzes d'étain), cuivre-zinc (laitons) et cuivre-aluminium (bronze d'aluminium); **A. PORTEVIN** (*C. R.*, t. **171**, p. 350; 8.1920). — Etude des similitudes d'aspect micrographique de ces divers alliages. R. FABRE.

Les constituants formés par pénétration réciproque du zinc et du cuivre à une température où ces deux métaux et tous leurs alliages sont à l'état solide; **H. WEISS** (*C. R.*, t. **171**, p. 708; 7.1920).

Quelques nouvelles recherches sur les laitons spéciaux; **L. GUILLET** (*C. R.*, t. **171**, p. 172; 7.1920). — *Laitons au cobalt.*

Les propr. mécaniques ne sont pas supérieures à celles des laitons de Ni. *Laitons au chrome.* Cr ne s'introduit pas dans les alliages de Cu, même en utilisant des alliages (Ni + Cr). *Laitons à l'or et à l'argent.* Ag n'a pas d'action très prononcée sur la structure de l'alliage. Au donne, au contraire, un titre fictif > que le titre réel.

R. FABRE.

Sur la précipitation des sels mercuriques par l'hydrogène sulfuré ; P. JOLIBOIS et **P. ROUVIER** (*C. R.*, t. **170**, p. 1497 ; 6.1920). — On sait que par action de H^2S sur une sol de sel mercurique, la comp. qui prend naissance passe du blanc au rouge, puis au noir, en prés. d'un excès d'H^2S. En utilisant la méthode de pptation permettant d'isoler chacun des états intermédiaires (*Bull.* (4), t. **27**, p. 346), on constate par l'analyse du ppté que celui-ci a une comp. constante lorsqu'il y a un excès d'H^2S ou de $HgCl^2$, corresp. à HgS et à $2HgS.HgCl^2$. Quant aux pptés intermédiaires, leur comp. varie entre des limites très voisines suivant la teneur du liquide en $HgCl^2$. On peut considérer comme comp. définis seulement les 2 comp. préc., les autres pptés étant formés de simples mélanges en pptions diverses de HgS, et $HgCl^2.2HgS$.

R. FABRE.

Sur l'oxydation des houilles; M. GODCHOT (*C. R.*, t. **171**, p. 32; 7.1920). — Le phénomène de l'oxydation des houilles ne semble pas résulter d'une action microbienne provenant des bactéries préexistant dans la houille, en raison du rôle antiseptique de la pyridine. Celle-ci scinde la houille en deux parties inégalement oxydables, l'une paraissant jouer le rôle de transporteur d'O par rapport à l'autre. R. FABRE.

Sur le chlorure de brome ; sa combinaison avec l'éthylène ; M. DELÉPINE et **L. VILLE** (*C. R.*, t. **170**, p. 1390, 6.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 673. R. FABRE.

Production de carbures acétyléniques vrais à partir de l'épidibromhydrine ; LESPIAU et **BOURGUET** (*C. R.*, t. **170**, p. 1584; 6.1920). — L'épidibromhydrine-α, $CH^2Br.CBr=CHBr$, réagit à froid sur les dér. magnésiens mixtes, donnant des comp. du type $CH^2=CBr.CH^2.R$. On peut fixer sur ceux-ci Br^2, et ajouter au tribromure un atome de Na dissous dans C^2H^6O, ce qui conduit à $CHBr=CBr.CH^2.R$, qui, traité par Zn en sol. alcoolique, fournit un comp. acétylénique. Prép. du penline normal : $CH^3 \equiv C.CH^2.CH^2.CH^3$. R. FABRE.

Sur les phénylpropines; **M. LESPIAU** et **GARREAU** (*C. R.*, t. **171**, p. 111; 7.1920). — En utilisant le principe de la méthode précédemment indiquée (voir ci-dessus), mais en partant du tribromure de propylène (1 mol.) que l'on fait réagir sur C^6H^5MgBr (3 mol.), on obtient le *phénylpropine* $C^6H^5.CH^2.C{\equiv}CH$ avec un rend^t de 40 0/0. Liq. incol., saveur brûlante, $Eb_{20} = 70\text{-}71°$, pptant par les réactifs des comp. acétyléniques vrais.

R. FABRE.

Sur le sulfure d'éthylène, C^2H^4S; **M. DELÉPINE** (*C. R.*, t. **171**, p. 36, 7.1920. — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 740. R. FABRE.

Oxydation catalytique par les corps non saturés (huiles, carbures, etc.); **J. BOUGAULT** et **P. ROBIN** (*C. R.*, t. **171**, p. **353**; 8.1920). — Si l'on dissout du sulfure d'éthyle dichloré dans une huile non sat. (œillette, lin, etc.) ou de l'essence de térébenthine, il y a dépôt plus ou moins rapide de lames cristallines de *sulfoxyde de l'ypérite* : $SO(C^2H^4Cl)^2$, F. 112°, peu sol. H^2O, saponifié par KOH en sulfoxyde du thiodiglycol. Oxydé par MnO^4K ac., il donne quantitativement la *sulfone* : $SO^2(C^2H^4Cl)^2$, crist. incol. F. 55°. *Sulfoxyde du thiodiglycol*, crist. incol., sol. H^2O et alcool, F. 111°.

R. FABRE.

Sur l'alcool cérylique et l'acide cérotique de la cire de Chine; **A. GASCARD** (*C. R.*, t. **170**, p. 1326; 5.1920). — Ainsi que l'avait vu Brodie, la cire de Chine est formée surtout de cérotate de céryle, c.-à.-d. d'un alcool (F. = 80°) répondant à la form. $C^{27}H^{56}O$, éthérifié par l'ac. corresp. $C^{27}H^{54}O^2$ (F. = 82-82°,5); mais cet ac. doit être diff. de celui de la cire d'abeilles, de F. 77°,5 et de form. $C^{26}H^{52}O^2$ ou $C^{25}H^{50}O^2$. R. FABRE.

Sur l'influence du molybdate d'ammonium sur le pouvoir rotatoire de l'acide malique; **E. DARMOIS** (*C. R.*, t. **171**, p. 348; 8.1920). — L'auteur, reprenant les études de Gernez, a réussi à isoler d'un mélange de sol. de molybdate d'ammonium et d'ac. malique, un comp. crist. dont α_D est suffisant pour expliquer l'accroissement d'activité constaté quand on ajoute du molybdate d'ammonium à une sol. d'ac. malique. R. FABRE.

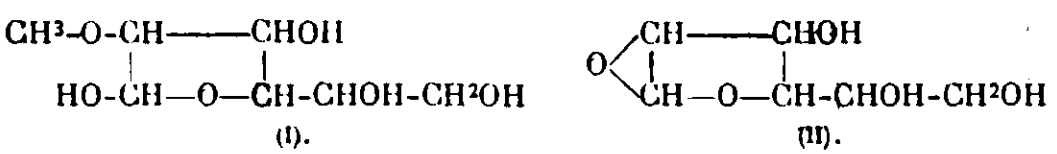
Nouvelles recherches sur l'action des gaz extrêmement divisés; **C. ZENGHELIS** (*C. R.*, t. **171**, p. 167; 7.1920). — H^2O bouillie et exempte d'O, où l'on fait agir un mél. de CO^2 et H, sous

légère P, à 25-30°, se charge de HCHO, se polymérisant en sucre. On absorbe 1 bulle d'H toutes les 40", puis toutes les 120" pendant 10 jours. Les rayons ultra-violets accélèrent la réaction. H à l'état naissant peut provenir de l'action de Ca sur H^2O, et si l'on opère avec des sol. de gaz, la réaction apparait plus nettement.

R. FABRE.

Nouvelles recherches relatives à l'action de l'acide cyanhydrique sur le glucose; **J. BOUGAULT** et **J. PERRIER** (*C. R.*, t. **170**, p. 1395; 6.1920 et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **22**, p. 129-135; 7.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 684. R. FABRE.

Sur la glucosane; **A. PICTET** et **P. CASTAN** (*C. R.*, t. **171**, p. 243; 7.1920). — Si l'on chauffe le glucose à 150-155° sous 15 mm., H^2O s'élimine très régulièrement et l'on obtient avec un rend^t de 92 0/0, la *glucosane* $C^6H^{10}O^5$, paillettes incolor., (CH^3OH) F. 108-109°, hygroscopique, sol. H^2O,CH^3OH, insol. solv. org. $\alpha_D = +69°,8$; saveur amère; sa mol. contient 3(OH); elle ne recolore pas la fuchsine bisulfitée, et est réductrice. Donne très facilement des produits d'add. avec H^2O, HCl, SO^3NaH. Dissoute dans CH^3OH sat. de HCl, elle fournit le méthylglucoside α. Ces réact. la différencient de la lévoglucosane et la rapprochent de l'oxyde d'éthylène, la déshydrogénation pyrogénée du glucose α donnant une chaine lermée, contenant 2 (C) et 1 (O). D'ailleurs, si l'on traite une sol. de glucosane dans CH^3OH par Na, il se forme un ppté de comp. sodique du monométhylglucose, d'où l'on sépare ce méthylglucose, réducteur et ne donnant pas d'osozone. Sa constitution est représentée par (I), celle de la glucosane étant (II).



Voir à ce sujet la conférence de M. A. Pictet (*Bull.* (4), t. **27**, p. 641). R. FABRE.

Sur un nouveau glucoside hydrolysable par l'émulsine; **la scabiosine**; **E. BOURQUELOT** et **M. BRIDEL** (*C. R. Soc. chim. biol.*, t. **2**, p. 119-125; 3.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 575.

R. FABRE.

Présence dans le mélilot et l'aspérule odorante, de glucosides fournissant de la coumarine sous l'action hydrolysante

de l'émulsine ; **Em. BOURQUELOT** et **H. HERISSEY** (*C. R.*, t. **170**, p. 1545, 6.1920 et *Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. p. 151). — La coumarine résulte du dédoublement d'un principe glucosidique sous l'influence de l'émulsine. Les variations trouvées dans la valeur de l'indice de réduction enzymolytique, dans les différents cas, permettent de supposer que ce glucoside peut différer d'une espèce à l'autre, ou peut être accompagné d'autres glucosides également hydrolysables par l'émulsine. Le sucre libéré en même temps que la coumarine est du glucose-α, mais ces deux principes ne constituent peut-être pas la totalité de la molécule glucosidique.

R. FABRE.

Sur l'hydrogénation catalytique des nitriles, mécanisme de la formation des amines secondaires et des amines tertiaires ; G. MIGNONAC (*C. R.*, t. **171**, p. 114 ; 7.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 727. R. FABRE.

Hydratation catalytique des nitriles ; A. MAILHE (*C. R.*, **171**, p. 245 ; 7.1920). — Les nitriles subissent l'hydratation catalytique au contact de ThO^2 ou de Al^2O^3, d'après la réaction :

$$RCN + 2H^2O = RCO^2H + NH^3$$

Si l'on dirige sur ThO^2, à 420°, un mél. de vap. d'eau et de benzonitrile, l'hydratation est instantanée. Il en est de même avec les nitriles toluiques, naphtoïque-β, phénylacétique, hydrocinnamique et caproïque. R. FABRE.

Hydrogénation catalytique des cétazines ; A. MAILHE (*C. R.*, t. **170**, p. 1205, 5.1920). — L'hydrogénation des cétazines sur Ni divisé, à 150-180°, conduit à la form. d'amines primaires ; si l'on opère à plus haute T (215-220° dans le cas de la diisobutylcétazine) on obtient un mél. d'amines primaire et secondaire.

$$R^2C{=}N.N{=}CR^2 + 3H^2 = 2R^2CHNH^2$$

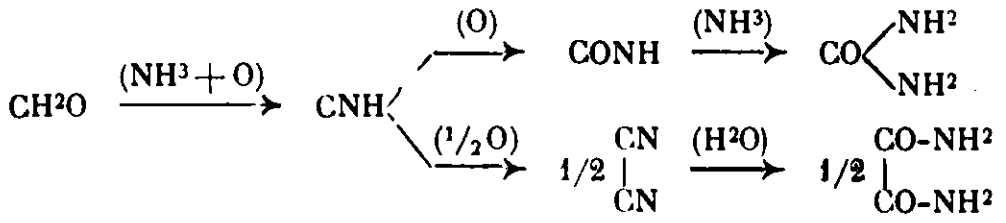
$$2R^2CHNH^2 = NH^3 + (R^2CH)^2NH$$

R. FABRE.

Acidylcétimines ; Ch. MOUREU et **G. MIGNONAC** (*C. R.*, t. **170**, p. 1353 ; 6.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 608. R. FABRE.

Synthèse d'une deuxième diamide, l'oxamide, par oxydation du sucre et de l'ammoniaque ; R. FOSSE (*C. R.*, t. **171**, p. 398 ;

8.1920). — L'urée et l'oxamide, formées par oxydation du sucre et de NH^3, dérivent d'HCN, provenant lui-même de l'oxydation de CH^2O et NH^3. Le mécanisme est le suivant :



R. FABRE.

Etude cinétique de la chloruration du benzène ; F. BOURION (*C. R.*, t. **170**, p. **1319** ; 5.1920). — En cherchant les conditions les plus favorables à la réalisation d'un rend^t^ élevé en monochlorobenzène par action de Cl sur C^6H^6 en prés. de Fe, l'auteur a constaté que celui-ci est d'autant meilleur que la vitesse de Cl est plus grande, et qu'il décroît quand la T s'élève de 18 à 35°. Il s'abaisse d'autant plus rapidement que la chloruration est plus avancée.

R. FABRE.

Sur l'action catalysante de l'aluminium dans la préparation des benzènes chlorés ; J. MEUNIER (*C. R.*, t. **170**, p. **4451** ; 6.1920). — Pour obtenir une chloruration régulière, il faut employer une quantité d'Al égale à 1/1000 du poids de C^6H^6, le métal étant en limaille grossière. Si l'on veut préparer seul. C^6H^5Cl, il faut arrêter le c^t^ de Cl, lorsque D. de liqu. est de 1.008, à 15°. Cette action catalysante est à rapprocher de celle de Al^2Cl^6 utilisée par Friedel et Crafts. R. FABRE.

Nouveaux éléments catalytiques pour la transformation des combinaisons diazotées ; A. KORCZYNSKI, W. MROZINSKI et W. WIELAN (*C. R.*, t. **171**, p. **182**, 7.1920). — Dans la réaction de Sandmeyer, on peut utiliser, à la place des sels cuivreux, les sels de Ni ou de Co, qui agissent suivant une certaine gradation. Ainsi le cyanure double de Ni et K, détermine la form. de nitriles, et $CoCl^2$ permet la transf. en sulfocyanure. Si on ajoute à une sol. froide du chl. de diazobenzène, $CoCl^2 + KCNS$, il se forme un ppté de $[C^6H^5N^2SCN]^2Co[SCN^2]$. Les auteurs poursuivent l'étude d'autres agents catalytiques. R. FABRE.

Recherches sur les sels polyacides des acides monobasique, tribenzoate monosodique ; Ph. LANDRIEU (*C. R.*, t. **170**,

p. 1452 ; 6.1920). — En étudiant les eaux-mères en équilibre avec les différents pptés qui se forment de sol. ayant pour composants $C^6H^5CO^2H$, $C^6H^5CO^2Na$ et H^2O, l'auteur a caractérisé un *tribenzoate monosodique* ($C^6H^5CO^2Na.2C^6H^5CO^2H^2$), fines aig. soyeuses, de comp. identique, en prés. d'eaux mères de comp. variables.

R. FABRE.

Sur les iodamidines ; J. BOUGAULT et **P. ROBIN** (*C. R.*, t. **171**, p. 38 ; 7.1920). — Lorsque à une sol. de benzamidine, on ajoute NaOH + I, on obtient un ppté jaune crist., de formule $C^7H^8IN^2$; il donne la réaction :

$$C^7H^8N^2I + HCl + KI = C^7H^9N^2 + KCl + 2I$$

La form. de const. est donc :

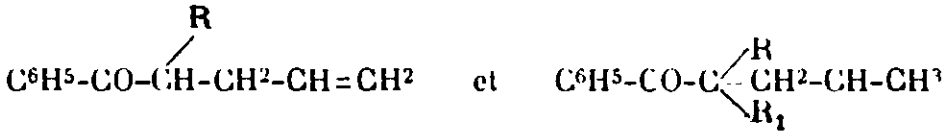
La *benziodamidine* F. 117°, insol. H^2O, sol. sol. org., stable à l'air, attaquable par les comp. réagissant sur I (NaOH en excès, $S^2O^3Na^2$). L'anisamidine et la pipéronamidine donnent des iodamidines crist. analogues.

R. FABRE.

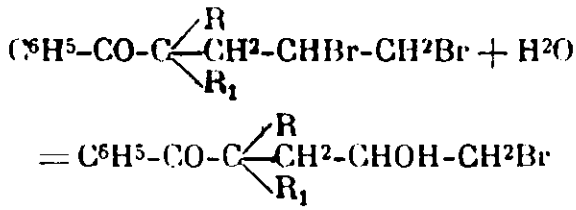
Sur la transposition hydrobenzoïnique. Influence de la nature du réactif ; M. TIFFENEAU et **OREKHOFF** (*C. R.*, t. **171**, p. 400 ; 8.1920). — L'hydrobenzoïne, $C^6H^5.CHOH.CHOH.C^6H^5$, et ses homologues, sont transf. par SO^4H^2 dil. à chaud en diphénylacétaldéhyde et ses homologues : $(C^6H^5)^2.C(R).CHO$; l'oxhydrile persistant appartient à la fonction alcool secondaire. SO^4H^2 conc. à froid transf. l'éthyldydrobenzoïne en cétone isomère, l'éthyldésoxybenzoïne, sans transposition (*Bull.* (4), t. **25**, p. 9). Il en est de même du triphénylglycol qui donne la tripbénylétbanone. Dans ces 2 cas, c'est (OH) tertiaire qui est le plus instable, et, au lieu de s'éliminer avec H de (OH) alcoolique voisin, il s'unit à l'autre atome d'H. L'alc. vinylique formé s'isomérise en cétone. Dans le cas de l'éthylhydrobenzoïne, il se produit un deuxième comp. cétonique, la diphényl-1.1-butanone-2 : $C^2H^5-CO-CH-(C^6H^5)^2$. L'OH secondaire s'est éliminé, tandis que O persistant sous forme cétonique provient de l' (OH) tertiaire. La déshydratation des alcoylhydrobenzoïnes peut donc s'orienter dans des sens différents, suivant le réactif SO^4H^2 employé. Le triphénylglycol, qui est une arylhydrobenzoïne, n'est déshydraté que d'une seule façon par SO^4H^2.

R. FABRE.

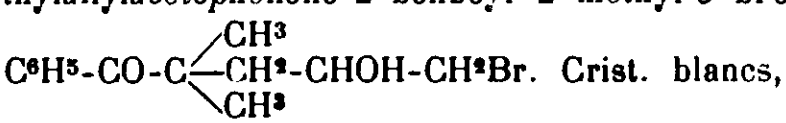
Bromhydrines et dérivés bibromés obtenus en partant des alcoylallylacétophénones :



A. HALLER et Mme RAMART-LUCAS (*C. R.*, t. **171**, p. **144**; 7.1920). — Si on ajoute Br à une sol. chloroformique de diméthyl-, diéthyl-, méthylbenzyl-allylacétophénone, l'addition a lieu à froid. Dans le cas de la méthylallylacétophénone, la fixation nécessite le chauffage à B.-M. Les liqueurs obtenues abandonnées a elles-mêmes, dégagent HBr et laissent déposer des cristaux de bromhydrines d'après la réaction :



La méthylallylacétophénone donne un dér. bibromé stable, ne se transf. pas en bromhydrine. *Bromhydrine obtenue avec la diméthylallylacétophénone-2-benzoyl-2-méthyl-5-bromo-4-pentanol* :

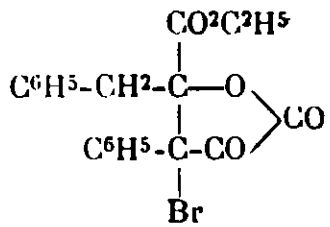


Crist. blancs, sol. solv. org. F. 106°. *Bromhydrine de l'allyldiéthylacétophénone-3-benzoyl-3-éthyl-6-bromo-5-hexanol*, aig. blanches, F. 84-85°, jaunit à l'air. *Bromhydrine de l'allylméthylbenzylacétophénone-2-benzoyl-2-benzyl-5-bromo-4-pentanol*, crist. blancs, F. 125-126°, sol. solv. org. *Bibromure de l'allylméthylacétophénone-2-benzoyl-2-méthyl-4.5-bibromopentane*, crist. blancs F. 120°, peu sol. éther de pétrole, sol. éther, C^6H^6. R. FABRE.

Cas d'isomérie dans la série des α-cétoacidas aromatiques, **H. GAULT** et **R. WEICK** (*C. R.*, t. 170, p. 1392; 6.1920). — Par hydrolyse directe de l'éther phénylcyanopyruvique, à 140°, par SO^4H^2 en liq. alcoolique, on obtient un éther phénylpyruvique, qui rectifié. $Eb_{15} = 148$-149°. C'est un éther liquide différent de l'éther solide de M. Bougault (*Bull.* (4), t. **13**, p. 140). Cet éther jouit de toutes les propr. de l'éther solide, mais il est plus stable et s'oxyde difficilement. Si au lieu d'essayer de faire crist. l'éther distillé, ce qui donne un résultat négatif, on amorce l'éther brut, refroidi à — 15°, il se prod. une crist. rapide d'éther α. L'éther solide α s'iso-

mérise en éther liquide β par simple distillation. L'éther phénylpyruvique de Mlle Hemmerlé, prép. par éthérification directe de l'ac. (*Bull.* (4), t. 17, p. 328) est lui-même un mélange des 2 isomères, sép. par essorage à — 15°. R. FABRE.

Cas d'isomérie dans la série des α-céto-acides aromatiques; H. GAULT et **R WEICK** (*C. R.*, t. 171, p. 395; 8.1920). — Par action d'une sol. d'acétate de Na sur l'éther phénylpyruvique β (voir ci-dessus), on peut isoler une modification isomérique γ, avec un rend^t de 30 0/0, F. 79°, stable à l'air, peu sol. C^2H^6O, et non colorée par Fe^2Cl^6, contrairement aux éthers α et β. Les 3 modifications donnent lieu à des transf. réciproques. La bromuration des éthers α et β, en sol. CS^2, à T. ord., conduit au dér. monobromé liquide ($Eb_{20} = 184°$); avec l'éther γ, la réaction a lieu à l'éb. de CS^2, et le dér. bromé obtenu est solide, F. 151°; c'est l'éther bromophénylbenzylcétobutyrolactone-carbonique :

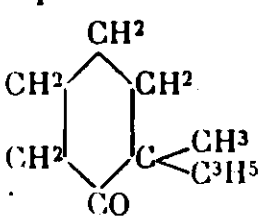


Les éthers α et β sont donc 2 formes énoliques isomères géométriques :

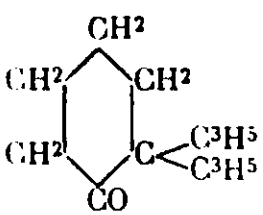
la forme γ étant la forme cétonique : $C^6H^5-CH^2-CO-COOC^2H^5$.

R. FABRE.

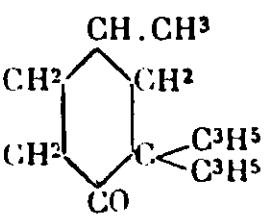
Sur la constitution de quelques dialcoylcyclahexanones; R. CORNUBERT (*C. R.*, t. 170, p. 149; 5.1920). — L'action de $C^6H^5.CHO$ sur les 4 dialcoylcyclohexanones suivantes: α.α-méthylallylcyclohexanone; αα-diallylcyclohexanone; αα-diallyl-γ-méthylcyclohexanone, et αα-diallyl-β-méthylcyclohexanone, montre que les 3 premières sont constituées principalement de cétones dissymétriques de formules :



(I).

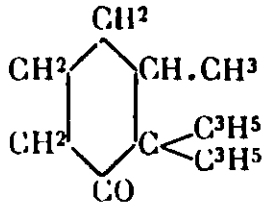


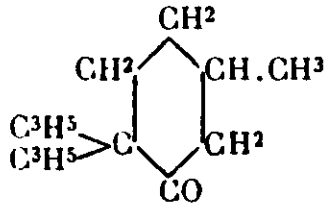
(II).



(III).

En ce qui concerne l'αα-diallyl-β méthylcyclohexanone, elle contient au moins 21 0/0 de comp. dissymétriques répondent à l'une des 2 formules :





R. FABRE.

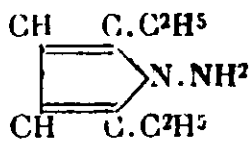
Les formes stéréo-isomériques du diiodure de benzoylphénylacétylène; **Ch. DUFRAISSE** (*C. R.*, t. 170, p. 1262; 5.1920). — Voir *Bull.* (4), t. **27**, p. 522. R. FABRE.

Préparation et étude de l'isoamylcamphre et de quelques-uns de ses dérivés; **F. MARTIN** (*Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), t. **21**, p 417-425; 6.1920. — A une T voisine de 140° et en présence d'un excès convenable d'alc. isoamylique, l'isoamylate de Na réagit sur le camphre pour donner avec un très bon R' un mél. de dér. alcoylés du camphre et du camphol permettant la prép. facile de l'isoamylcamphre et de l'isoamylcamphol. *Isoamylcamphre* $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH<^{CH^3}_{CH^3}\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$, prép. par action de MnO^4K, sur le prod. de la réaction précédente, en sol. C^6H^6, Eb. = 273°, liquide huileux, incolore, sans odeur camphrée, miscible solv. org. $\alpha_D^{18} = +59°,22'$ (C^6H^6O) et $= +38°,4'$ (C^6H^6). Sa *semicarbazone* F. 188°. *Isoamylcamphol* $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH<^{CH^3}_{CH^3}\\ |\\ CHOH\end{matrix}\right.$. Prép. par hydrogénation par (C^2H^6O + Na) du prod. de l'action de l'isoamylate de Na sur le camphre. On sépare un liquide, $Eb_{40} = 175°$, se solidifiant en lieu frais en un corps blanc, d'aspect gras, d'odeur faible de bornéol, fondant à la chaleur de la main (F. 25-28°). C'est un mél. de stéréoisomères. $Eb_{61} = 190°$. $D_4^0 = 0,9611$. $\alpha_D = +16°,55'$ (C^6H^6O). *Acétylisoamylcamphre* 15 gr. d'isoamylcamphol sont chauffés 3 heures à 140° avec 45 gr. anh. acétique et 4 gr. $C^2H^3O^2Na$ fondu. $Eb_{30} = 169-170°$. $D_4^{15} = 0.9402$. $\alpha_D = +7°,24'$ (C^2H^6O). *Phényluréthane*, 5 gr. d'isoamylcamphol sont traités par 2gr,65 d'isocyanate de phényle, en prés. de 5 cc de ligroïne, en tube scellé, et 115° pendant 4 heures.

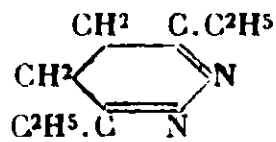
Par add. d'éther de pétrole, elle crist. en 15 jours. F. 111°, sol. éther, C^2H^6,C^2H^6O chaud; peu sol. ligroïne et C^2H^6O froid.

R. FABRE.

Action de l'hydrazine sur les dicétones-1.4-acycliques ; E. BLAISE (*C. R.*, t. 176, p. 1324 ; 5.1923). — Si l'on fait réagir l'hydrazine sur le dipropionyléthane symétrique, en milieu acétique, 2 comb. sont possibles : il peut se former un dér. dihydropyridazinique (I), ou un dér. pyrrolique (II). Le prod. obtenu n'est

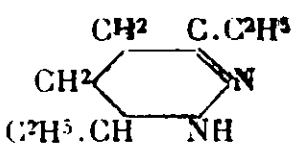


(II).

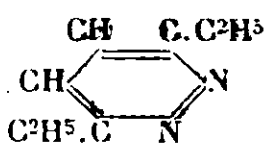


(I).

pas homogène ; il se scinde en 2 constit. dont l'un est une diéthyltétrahydropyridazine et l'autre une diéthylpyridazine. La réaction ne s'effectue pas dans le sens pyrrolique, car les N-aminopyrrols ont des propr. diff. de pyridazines, et donnent en particulier toutes les réactions du groupe (NH^2) hydrazinique. La form. de la tétrahydropyridazine s'explique par ce fait que H, rendu disponible par la transf. d'une mol. de dihydropyridazine en pyridazine, se reporte sur une autre mol. et en fait un dér. tétrahydrogéné. *Diéthyltétrahydropyridazine*, $Eb_{15} = 100°$; base faible, non titrable, donnant un *dér. monobenzoylé*, $Eb_{16} = 210°$. La *diéthylpyridazine*, base très faible; $Eb_{15} = 121\text{-}122°$, assez sol. sol. H^2O. *Chloroplatinate* F. 180-182°. *Picrate* F. 108-109°. Cette base ne réagit ni sur C^6H^5COCl, ni sur C^6H^5NCO. Donc aucun des 2 at. de N ne porte d'H. On peut dès lors attribuer à la diéthyltétrahydropyridazine la form. (I) et à la diéthylpyridazine la form. (II).



(I).

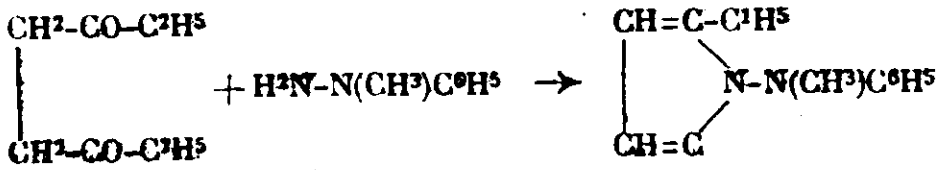


(II).

R. FABRE.

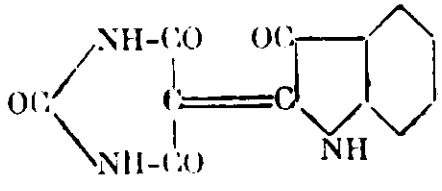
Action des hydrazines substituées sur les dicétones-1.4-acycliques ; E. BLAISE (*C. R.*, t. 171, p. 34 ; 7.1920). — L'action de la phénylhydrazine sur le dipropionyléthane symétrique conduit à un corps ayant la comp. d'une phényldiéthyldihydropyridazine ou d'un diéthylanilinopyrrol. Mais quoiqu'une dihydropyridazine

devrait être stable, le corps obtenu est de nature pyrrolique. Avec la méthylphénylhydrazine, la réaction est la suivante :



Le *N-méthylanilino-diéthylpyrrol* formé est liq., $Eb_{16} = 162°$. La réd. du diéthylanilinopyrrol par (Zn + HCl) en liq. $C^2H^4O^2$, produit l'α.α'-*diéthylpyrroline*, $Eb_{28} = 62°$, fournissant un *chloroplatinate* F. vers 180° (déc.), un *chloraurate*, F. 100-101° et un *picrate*, F. 97-98°. Cette pyrroline peut être formée par réd. du αα'-*diéthylpyrrol*; celui-ci, obtenu en chauffant le dipropionyléthane + NH^3 alc. à 140°, 2 heures, est un liq. incol. $Eb_{33} = 100°$; il est réd. par (Zn + HCl) avec un rend^t de 75 0/0 en diéthylpyrroline, dont cette synthèse établit la const. avec certitude. Donc, tandis que l'hydrogène donne avec les dicétones-1.4-acycliques, un mél. de dér. pyridazinique et tétrahydropyridazinique, les hydrazines substituées fournissent des dér. pyrroliques. R. FABRE.

Sur un nouveau colorant indigoïde, le 5[dioxy-2.4-pyrimidine]2-indolindigo ; J. MARTINET et O. DORNIER (*C. R.*, t. **171**, p. 185 ; 7.1920). — Si on projette dans une sol. acétique d'alloxane de la fondue technique d'indoxyle, la liqueur se prend au B.M. en une bouillie crist. violette. Aig. foncées dont la cuve teint la laine et la soie, et dont le dér. sulfoné teint directement en nuances violettes. Sa formule est :



R. FABRE.

Les modalités de l'action du chlore sur l'oxyhémoglobine ; A. MAYER et F. VLÈS (*C. R. Soc. chim. biol.*, t. **2**, p. 96-112 ; 3.1920). — On peut, *in vitro*, produire une série de transf. de l'hémoglobine par l'action de Cl. Ces transf. caractérisées par leur spectre, sont déterminées par Cl gazeux ou eau de Cl. Elles vont jusqu'à la décoloration du sang. L'action d'HCl ne reproduit que la première partie des phénomènes produits par Cl, la seconde partie étant analogue à celle que déterminent les hypochlorites.

D'après les aspects colorés du poumon pendant l'inhalation de Cl à doses massives, il semble se former au contact du tissu, HCl puis ClOH. R. FABRE.

Sur quelques propriétés de la sérine ; M. PIETTRE et **A. VILA** (*C. R.*, t. **171**, p. 371 ; 8.1920). — La sérine diffère nettement de la globuline par sa solubilité, α_D, sa prise en masse solide à froid, et sa teneur en S et Ca. R. FABRE.

Sur la classification des substances protéiques ; P. THOMAS (*C. R. Soc. chim. biol.*, t. **2**, p. 112-119, 3.1920).

Sur la composition chimique du bacille tuberculeux ; A. GORIS (*C. R.*, t. **170**, p. 1525, 6.1920). — Par extraction des bacilles tuberculeux à $CHCl^3$, on obtient un comp. qui après purification chloroformique, se ramollit à 175°, insol. H^2O, C^2H^6O, éther et huile ; très sol. $CHCl^3$ chaud. Sa sol. chloroformique, soumise à l'évaporation spontanée, fournit une pellicule translucide analogue à une pellicule de collodion. C'est pourquoi l'auteur le nomme l'*hyalinol*. Sa saponification sodique est lente et fournit un corps à odeur de jasmin. Sa sol. sodique, traitée par HCl et éther, permet d'isoler de l'ac. crotonique mêlé d'ac. isocrotonique. L'étude de ce prod. est poursuivie. R. FABRE.

Action de l'acide cyanhydrique sur l'organisme des plantes ; J. STOKLASA (*C. R.*, t. **170**, p. 1406 ; 6.1920). — HCN est un agent de désinfection des semences, dont l'emploi assure un meilleur départ à la végétation. On l'emploie en fumigation à la dose de 1 à 2 vol. pour cent. R. FABRE.

Les modifications des oxydases pendant l'évolution du neurone ; G. MARINESCU (*C. R.*, t. **170**, p. 1414 ; 6.1920).

Action de la chloropicrine sur la levure et sur la fleur du vin ; G. BERTRAND et **Mme ROSENBLATT** (*C, R.*, t. **170**, p. 1350, 5.1920).

Action de la chloropicrine sur quelques fermentations bactériennes ; G. BERTRAND et **Mme ROSENBLATT** (*C. R.*, t. **170**, p. 1468, 6.1920).

Les goudrons végétaux sur le marché de Meknès ; MASSY (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 433-439 ; 6.1920).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

RAPPORT

du

COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ATOMIQUES

(1920-1921)

Les déterminations de poids atomiques publiées au cours de l'année écoulée peuvent être résumées de la façon suivante :

Fluor. Moles et Batuecas [*Journ. Chim. phys.*, t. **17**, p. 538; 1919] ont fait **23** déterminations de la densité du fluorure de méthyle CH^3F. Ils ont obtenu pour le poids du litre normal de ce gaz la valeur moyenne $1^{gr},54542$. Le poids moléculaire correspondant est 34,024; et le poids atomique du fluor : F = 18,996. La valeur 19, en chiffres ronds, est généralement acceptée.

Silicium. Baxter, Weatherill et Holmes [*J. Amer. chem. Soc.*, t. **42**, p. 1194; 1920] déduisent de leurs analyses de tétrachlorure de silicium : Si = 28,111. Toutefois les auteurs ne considèrent pas ce nombre comme définitif. Comme d'autre part cette valeur est notablement inférieure à celle qui figure dans la table actuelle, il convient, avant de l'adopter, d'attendre qu'elle soit confirmée.

Plomb. Hönigschmid [*Z. Elektrochem.*, t. **25**, p. 91; 1919] a déterminé le poids atomique de plombs isotopiques provenant de minerais de thorium. Il trouve :

Origine.	Poids atomique du plomb.
Thorite de Norwège	207,88-207,92
Thorianite de Ceylan	206,88-206,24

Richards et Sameskima [*J. Amer. chem. Soc.*, t. **42**, p. 929; 1920] ont examiné un plomb provenant d'un minéral radioactif

japonais. Ils ont obtenu les valeurs 207.11 ; 207,12 ; 207,15. Pour le plomb ordinaire, ils ont trouvé la valeur 207,184.

Etain. Brauner et Krepelka [*J. Amer. ch. Soc.*, t. **42**, p. 917-928] ont publié, dans deux mémoires, de nouvelles déterminations du poids atomique de l'étain d'après des analyses de tétrabromure. Le premier mémoire, préliminaire, donne : Sn = 118,70. Le second mémoire, publié par Krepelka seul, donne : Sn = 118,699. Ces nombres confirment ceux qui ont été donnés antérieurement par Briscoë et par Baxter et Starkweather.

Tellure. Bruylant et Michielson [*Bull. Acad. Belg. Classe des Sciences*, n°s 2 et 3, p. 119 ; 1919) ont trouvé à partir d'analyses de l'hydrure TeH^2 les valeurs Te = 127,73 ; 127,79 ; 127,4. Ce sont là des mesures provisoires.

Scandium. Meyer et Schweig [*Zeit. Anorg. Allg. chem.*, t. **108**, p. 303 ; 1919] après avoir étudié la purification de leurs produits, ont obtenu par la méthode ordinaire des sulfates : Sc = 45,03 – 45,37. Soit 45,23 en moyenne. Ils concluent que la méthode laisse à désirer. Hönigschmid [*Z. Elektr.* t. **25**, p. 93 ; 1919] a préparé le bromure de scandium à partir de la même matière première, et a déterminé le rapport du scandium à l'argent. Il a obtenu dans 18 analyses concordantes Sc = 45,099. Soit en chiffres ronds 45,1. Cette valeur acceptée par Meyer et Schweig doit être adoptée.

Samarium. Owens, Balke et Kremers [*J. Amer. chem. Soc.*, t. **42**, p. 515 ; 1920] ont déterminé le poids atomique du samarium d'après des analyses du chlorure anhydre. De 18 mesures concordantes, ils déduisent la valeur moyenne : Sa = 150,43. Cette valeur coïncide avec celle 150,44 que Stewart et James ont donné précédemment et qui figure dans la table.

Deux mémoires de Guye, relatifs à l'interprétation des données expérimentales, méritent de retenir l'attention. Le premier [*Journ. Chim. phys.*, t. **17**, p. 171 ; 1919] traite de l'application de la règle d'Avogadro. Le second [*Ibid.*, t. **17**, p. 141) discute les données relatives au brome et à l'argent et admet en conclusion : Br = 79,92 et Ag = 107,87. Ce dernier nombre ne diffère du nombre qui figure dans la table que de 0,01, ce qui est dans les limites des incertitudes expérimentales.

Van Laar [*Ibid.*, t. **17**, p. 266] a également traité de la méthode de calcul des poids atomiques.

J. W. Clarke, Thorpe, G. Urbain.

Poids atomiques internationaux pour 1921.

	Symbole.	Poids atomique.		Symbole.	Poids atomique.
Aluminium	Al	27,1	Molybdène	Mo	96,0
Antimoine	Sb	120,2	Néodyme	Nd	144,3
Argent	Ag	107,88	Néon	Ne	20,2
Argon	A	39,9	Nickel	Ni	58,68
Arsenic	As	74,96	Niton (Emanation du radium)	Nt	222,4
Azote	N	14,008	Or	Au	197,2
Baryum	Ba	137,37	Osmium	Os	190,9
Bismuth	Bi	208,0	Oxygène	O	16,00
Bore	B	10,9	Palladium	Pd	106,7
Brome	Br	79,92	Phosphore	P	31,04
Cadmium	Cd	112,40	Platine	Pt	195,2
Cæsium	Ca	132,81	Plomb	Pb	207,20
Calcium	Ca	40,07	Potassium	K	39,10
Carbone	C	12,005	Praséodyme	Pr	140,9
Cérium	Ce	140,25	Badium	Ra	226,0
Chlore	Cl	35,46	Rhodium	Rh	102,9
Chrome	Cr	52,0	Rubidium	Rb	85,45
Cobalt	Co	58,97	Ruthénium	Ru	101,7
Colombium	Cb	93,1	Samarium	Sa	150,4
Cuivre	Cu	63,57	Scandium	Sc	45,1
Dysprosium	Dy	162,5	Sélénium	Se	79,2
Erbium	Er	167,7	Silicium	Si	28,3
Etain	Sn	118,7	Sodium	Na	23,00
Europium	Eu	152,0	Soufre	S	32,06
Fer	Fe	55,84	Strontium	Sr	87,63
Fluor	F	19,0	Tantale	Ta	181,5
Gadolinium	Gd	157,3	Tellure	Te	127,5
Gallium	Ga	70,1	Terbium	Tb	159,2
Germanium	Ge	72,5	Thallium	Tl	204,0
Glucinium	Gl	9,1	Thorium	Th	232,15
Hélium	He	4,00	Thulium	Tm	168,5
Holmium	Ho	163,5	Titane	Ti	48,1
Hydrogène	H	1,008	Tungstène	W	184,0
Indium	In	114,8	Uranium	U	238,2
Iode	I	126,92	Vanadium	V	51,0
Iridium	Ir	193,1	Xénon	Xe	130,2
Krypton	Kr	82,92	Ytterbium (Néo-ytterbium)	Yb	173,5
Lanthane	La	139,0	Yttrium	Yt	89,33
Lithium	Li	6,94	Zinc	Zn	65,37
Lutécium	Lu	175,0	Zirconium	Zr	90,6
Magnésium	Mg	24,32			
Manganèse	Mn	54,93			
Mercure	Hg	200,6			

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

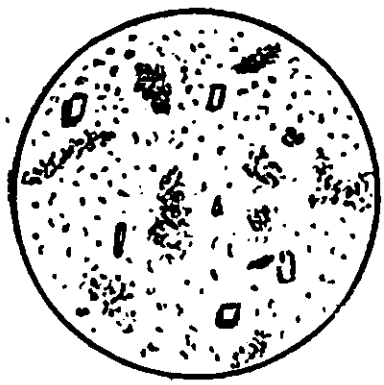
N° 99. — Différenciation de l'extrait de bois janne (morine) et de l'extrait de quercitron (quercitrine)

par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

(9.10.1920)

L'extrait de bois jaune, dit extrait de Cuba ou vieux fustet, dont le principe actif est la morine, ne se distingue pas aisément par les réactions généralement employées de celui de quercitron, dont le principe actif est la quercitrine.

La seule différenciation réellement pratique et concluante consistait à faire des essais de teinture comparatifs sur coton mordancé à l'alumine et au fer (bandes mordancées ou de Mulhouse).



Quercitron.
Fig. 1.

Bois jaune.
Fig. 2.

Or nous avons trouvé une réaction spécifique caractérisant nettement les deux produits. Elle consiste à faire dissoudre une trace d'extrait (sec ou liquide conc.) dans de l'acide sulfurique à 66°, puis de diluer avec de l'eau froide.

C'est par la dilution à l'eau froide que la réaction à l'acide sulfurique devient caractéristique, en effet le bois jaune conserve une teinte jaune orangée vive, alors que le quercitron se décolore pour ainsi dire complètement.

Le tableau suivant donne la différenciation des deux extraits avec la nouvelle réaction comparativement avec les réactions usuelles.

	Extrait de bois jaune (morine) sec ou liquide concentré.	Extrait de quercitron (quercitrine) sec ou liquide concentré.
Acide sulfurique à 66°.	Solution : jaune-brun (orangé) vif (jaune rougeâtre par transparence).	Solution : brun noirâtre terne (jaune verdâtre par transparence).
Dilué à l'eau froide...	Jaune orangé vif (brun jaune rougeâtre).	Se décolore, reste à peine bis sale.
Particules non dissoutes restées au fond.	Orangé rouge vif.....	Jaune brun verdâtre.
Acide nitrique à 36°...	Brun rougeâtre avec auréole légèrement rose.	Brun jaune rougeâtre.
Dilué à l'eau froide...	Brun rougeâtre, solution peu homogène.	Brun rougeâtre légèrement jaunâtre, solution homogène.

	Solution aqueuse d'extrait de bois jaune.	Solution aqueuse d'extrait de quercitron.
Soude caustique.....	Brun orangé.....	Changement inappréciable.
Ammoniaque.....	Jaune orangé.....	Tant soit peu plus claire.
Acide chlorhydrique..	Plus jaune, reste claire en apparence.	Devient louche, sans coloration nette, après repos liquide à peine teinté (en chamois) précipité brun terne.
Solution d'alun.....	Additionnée de soude, précipité jaune clair.	Précipité jaune clair.
Solution de chlorure de chaux.	Brun jaune, au repos solution décolorée et précipité brun jaune.	Solution décolorée et précipité jaune.

Pour compléter la différenciation, nous avons également fait des examens microscopiques des deux extraits.

Le quercitron (*fig.* 1) représente des granulations, partiellement agglomérées, parsemées de quelques cristaux sous forme de lamelles ou tablettes peu définies.

Le bois jaune (*fig.* 2) par contre présente des cristaux bien nets, en majeure partie sous forme de prismes rhomboédriques et de fines aiguilles aussi bien longues que courtes, dont certaines se trouvent groupées en rosaces; en outre quelques cristaux aciculaires et quelques tables hexagonales.

Laboratoire de la Manufacture Vosgienne de matières colorantes.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

Les phosphatides ; E. FOURNEAU (*C. R. Soc. chim. biol.*, t. 2, p. 67-88 ; 3.1920). — Conférence indiquant l'état actuel de la question des phosphatides. Eclaircie par la connaissance de la céphaline de la lysocithine et de la sphingomyéline, la questioa se présente actuellement de la façon suivante : la lécithine est un mél. de lécithine vraie et de céphaline, avec d'autres phosphatides de nature inconnue. Il existe au moins deux monoaminophosphatides, l'un est un éther oléopalmitoglycérophosphorique de la choline (lécithine) et l'autre en différerait par la présence d'aminoéthanol et d'un ac. gras spécial (céphaline). La synthèse de la lécithine qui éclairerait ce problème, est rendu très ardue par la difficulté de l'éthérification de la choline par l'ac. di-stéaroglycérophosphorique. L'hydrolyse de la sphingomyéline fournit PO^4H^3, un ac. gras sat. en C^{24}, l'ac. lignocérique, et 2 bases, la choline et la sphingosine dont la formule est : $CH^3(CH^2)^{11}CH=CH(CHOH)^2-CH^2-NH^2$. L'ensemble de la formule de la sphingomyéline serait, d'après Levene :

$$PO\begin{cases} OC^{17}H^{32}OHNH-CO-C^{23}H^{47} \\ OH \\ OC^3H^{13}N \end{cases}$$

R. FABRE.

Sur l'action toxique du sulfure d'éthyle dichloré ; A. MAYER, H. MAGNE et L. PLANTEFOL (*C. R.*, t. 170, p. 1625 ; 6.1920). —

Outre l'action locale qu'il exerce sur les tissus, le sulfure d'éthyle dichloré a une action toxique générale, quelle que soit la voie par laquelle on l'introduit dans l'organisme. La dose mortelle, en injection intrapéritonéale est de 0gr,002 par kg. L'action nocive porte sur les principaux appareils de l'économie, c'est un poison convulsivant, amenant une chute rapide de la pression artérielle. Il occasionne des lésions profondes de l'appareil digestif, et il accroît les sécrétions des glandes annexes du tube digestif. Son introduction amène une disparition progressive des leucocytes du sang; T des sujets s'abaisse jusqu'à 35° au moment de la mort, et leur amaigrissement, dû à l'augmentation de leurs éliminations, est caractéristique. R. FABRE.

Action physiologique de l'éther diméthylique dichloré symétrique; A. MAYER, L. PLANTEFOL et A. TOURNAY (*C. R.*, t. 171, p. 60; 7.1920). — Ce corps possède une action spécifique sur l'appareil nerveux central assurant l'équilibration, et peut-être sur l'appareil labyrinthique. R. FABRE.

La chloropicrine agit-elle sur les ferments solubles? G. BERTRAND et Mme ROSENBLATT (*C. R.*, t. 171, p. 137; 7.1920). — Expériences sur la sucrase, l'amygdalinase, l'uréase, la catalase, la zymase, la laccase, la tyrosinase, démontrant que la chloropicrine ne possède qu'une faible action inhibitrice sur les ferments solubles; étant donnée l'action de ce comp. sur les actions microbiennes, il apparaît comme un excellent réactif pour sép. les transf. diastasiques des transf. cellulaires. R. FABRE.

Action plasmolysante d'un certain nombre de vapeurs; P. GUÉRIN et Ch. LORMAND (*C. R.*, t. 170, p. 1598; 6.1920). — Un très grand nombre de vapeurs (alcools, phénols, aldéhydes, etc.) provoque dans les cellules une plasmolyse, rendue manifeste, par un dégagement d'HCN, pour les feuilles de laurier cerise, et par le noircissement des feuilles d'Aucuba Japonica.

R. FABRE.

Analogies et différences d'actions biologiques des diverses radiations du spectre solaire; M. MIRAMOND de LAROQUETTE (*C. R.*, t. 171, p. 128, 7.1920). R. FABRE.

Sur la toxicité du fer et les propriétés antitoxiques du cuivre vis-à-vis des sels ferreux; L. MAQUENNE et E. DEMOUSSY (*C. R.*, t. 171, p. 218, 7.1920). — L'action favorable

qu'exerce Cu, en présence de SO^4Fe, résulte de ce que le sel ferreux, toxique est rapidement transf. en sel ferrique, lequel insolubilisé par hydrolyse et passage à l'état de phosphate, échappe à l'assimilation par les racines. R. FABRE.

Un cas d'action favorable du cuivre sur la végétation; L. MAQUENNE et **E. DEMOUSSY** (*C. R.*, t. **170**, p. 1542; 6.1920). — A dose suffisamment réduite et dans certains cas, Cu peut agir favorablement sur la végétation. Il semble alors fonctionner comme antitoxique, à la façon du Ca, vis-à-vis des autres métaux.

R. FABRE.

Sur la présence du cuivre dans les plantes et particulièrement dans les matières alimentaires d'origine végétale ; B. GUERITHAULT (*C. R.*, t. **171**, p. 196; 7.1920). — La proport. trouvée par l'auteur varie de $8^{mgr},7$ à $63^{mgr},6$ 0/0 de cendres, et les graines se sont montrées particulièrement riches en Cu.

R. FABRE.

De l'action du sulfate de magnésium sur le développement de la racine et de la tige; E. CANALS (*C. R. Soc. Chim. Biol.*, t. **2**, p. 138-139, 3.1920). — Mg, à l'état de SO^4Mg, à une conc. de 2/10.000, est toxique pour la racine, mais à une action favorisante sur la tige jusqu'à 5/10.000. Ca ne fait que retarder légèrement l'action toxique de Mg sur la racine. R. FABRE.

La betterave à sucre pendant la guerre ; E. SAILLAND (*C. R.*, t. **170**, p. 1460. 6.1920).

Note sur la composition d'un fusel et l'origine des acides dans la fermentation alcoolique; Em. LUCE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **22**, p. 136-137, 8.1920). — L'auteur a isolé d'un fusel, l'ac. pélargonique (3 °/₀), l'ac. caprique (9,5 °/₀), et des ac. homologues supérieurs non identifiés. Ces ac. semblent provenir des mat. grasses de la levure. Ces ac. seraient dégradés, la chaîne se scindant en ac. sol. et ac. homologues inférieurs, qui, après réd. partielle en alc. et éthérification, formeraient les éthers des produits de tête et de queue. R. FABRE.

Obtention biochimique du sucre de canne à partir du gentianose; Em. BOURQUELOT et **M. BRIDEL** (*C. R.*, t. **171**, p. **11**, 7.1920 et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **22**, p. 120-121, 7.1920).

— L'hydrolyse complète du gentianose s'obtient facilement par l'action successive de l'invertine, qui donne du lévulose et du gentiobiose, puis par l'émulsine qui dédouble le gentiobiose en 2 mol. de glucose. Si l'on emploie les ferments dans l'ordre inverse, il se forme sous l'action de l'émulsine, du glucose et du sucre de canne, dédoublable par l'invertine en glucose et lévulose. Le sucre de canne a pu être isolé par les auteurs à l'état pur et cristallisé. R. FABRE.

Action du ferment bulgare sur le maltose et le saccharose; M. GEN-ITSU-KITA (*C. R. Soc. chim. Biol.*, t. 2, p. 140-141, 3.1920). — Le ferment bulgare n'a aucune action sur le maltose ni sur le saccharose; il n'assimile pas le maltose. R. FABRE.

Recherches sur la synthèse des acides aminés aromatiques dans la cellule vivante; L. HUGOUNENQ et G. FLORENCE (*C. R. Soc. chim. Biol.*, t. 2, p. 133-137, 3.1920). — L'aspergilline, pigment noir de l'aspergillus, présente une grande analogie de comp. avec le pigment sanguin des animaux supérieurs et le pigment chlorophyllien, ainsi qu'avec l'hématogène de l'œuf. Si l'on effectue une fusion potassique d'aspergilline à 200-290°, pendant 4 jours, on peut mettre en évidence dans le distillat la présence d'indol, ce qui confirme les résultats précédents.

R. FABRE.

La dégradation de l'acide propionique dans l'organisme animal; L. BLUM et P. WORINGER (*C. R. Soc. chim. Biol.*, t. 2, p. 88-96, 3.1920).

Le zinc dans l'organisme humain; M. S. GIAGA (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 22, p. 85-92, 8.1920). R. FABRE.

Étude comparée sur la mioroflore et la teneur en azote des terres partiellement stérilisées par le sulfure de calcium; G. TRUFFAUT et N. BEZSSONOFF (*C. R.*, t. 171, p. 268; 7.1920). — Si l'on emploie une dose forte de mél. (sulfure-carbures aromatiques) dans des cultures en vases poreux, ce milieu aérobie favorise les pertes de N ammoniacal par diffusion et se montre défavorable au développement des races anaérobies (Bac. butyricus). Si, dans ces conditions, ces terres portent des plantes, les pertes de N sont plus faibles. En pleine terre, en utilisant 150 kg. CaS par hectare, la terre ne s'appauvrit pas en N. R. FABRE.

Les microorganiames persistant dans le lait après la pasteurisation; leur rôle sur la décomposition de l'eau oxygénée; M. FOUASSIER (*C. R.*, t. **171**, p. **327**; 8.1920). — H^2O^2, ajoutée après pasteurisation, a une action antiseptique vis-à-vis des ferments lactiques. Cette réaction est d'autant plus prolongée que le lait aura été tenu à l'abri des poussières chargées de Bac. subtilis ou de Tyrothrix, dont les spores résistent à la pasteurisation. Par catalyse, ils décomposeront H^2O^2, et par leur action peptonisante, fourniront un aliment utile au développement des ferments lactiques. R. FABRE.

Sur l'épuration des eaux d'égout; R. CAMBIER (*C. R.*, t. **171**, p. **57**, 7.1920). — FeS contenu normalement ou artificiellement introduit dans une boue, paraît être un facteur important de l'action épurante et nitrifiante que cette boue présente à l'égard de l'eau d'égout. R. FABRE.

Snr l'épuration des eaux d'égout par les boues activées; R. CAMBIER (*C. R.*, t, **170**, p. **1417**; 6.1920). — NH^3 et les autres principes azotés de l'eau d'égout, tout d'abord fixés par la boue dans la première phase de l'épuration, semblent être oxydés en NO^3H par O de l'air insufflé dans la masse, cette oxydation étant favorisée par l'oxydation de certaines substances, telles que FeS, qui existent dans ces boues activées. R. FABRE.

Le lait et la fièvre aphteuse; Ch. PORCHER (*C. R.*, t. **171**, p. **122**, 7.1920).

Sur le liquide céphalo-rachidien d'un malade atteint d'encéphalite léthargique; F. MALMEJAC (*C. R. Soc. chim. Biol.*, t. **2**, p. **139-140**, 3.1920). — Analyses permettant de constater l'hyperglycorachie et l'acétorachie, ainsi que la présence de sérine dans ce liquide. R. FABRE.

Action de l'hépatocatalase sur les toxalbumines de la toxine diphtérique; R. THIEULIN (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **22**, p. **49-52**, 7.1920). — La catalase est sans action sur les toxalbumines de la toxine diphtérique, le pouvoir toxicolytique étant indépendant du pouvoir catalytique. R. FABRE.

Contribution à la connaissance du genre Polygonum; Mlle J. STEENHAUER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **22**, p. **6-18** et **53-63**, 7.1920).

Application à l'étude des sels doubles d'une méthode nouvelle d'analyse physico-chimique; R DUBRISAY (*C. R.*, t. **170**, p. 1582, 6.1920). — La méthode de volumétrie physico-chimique, basée sur l'observation de T de miscibilité des sol. avec un liq. invariable (Voir *Bull.* (4), t. **13**, p. 585) peut être appliquée à l'étude des sels doubles en sol. Il suffit de mêler en proport. connues des liqu. titrées des 2 sels, et de suivre les variations de T de miscibilité d'un V fixe de liq. avec un égal V de phénol. Etude des mél. de sol. de SO^4Na et SO^4K^2, SO^4Zn et SO^4K^2. Dans le 1er cas, T de miscibilité peuvent se déduire de deux d'entre elles par règle d'additivité. Dans le 2e cas, on observe des écarts entre T calculées et T constatées, se manifestant pour des couples susceptibles de donner des sels doubles. R. FABRE.

Préparation du rouge de méthyle; L. DESVERGNES (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 209-210; 7.1920). — On utilise souvent en titrimétrie le rouge de méthyle dont la teinte de virage est plus nette que celle du méthyl-orange. L'auteur, n'ayant pu se procurer du rouge de méthyle pendant la guerre, indique un procédé qui lui a permis de préparer cet indicateur. Cette méthode consiste à diazoter l'acide *o*-amidobenzoïque, puis à traiter le chlorure de l'acide diazobenzoïque par une solution chlorhydrique de diméthylaniline : on obtient ainsi l'acide *p*-diméthyl-amido-azobenzène-*o*-benzoïque qui est le méthylrot ou rouge de méthyle Le produit brut est purifié par un traitement à l'alcool bouillant.

H. COUSIN.

L'acide iodique réactif microchimique caractéristique de l'ammoniac gazeux; G DENIGÈS (*C. R.*, t. **171**, p. 177, 7.1920). — Une goutelette de sol. d'IO^3H à 10 0/0, exposée quelques secondes au-dessus du goulot débouché d'un flacon d'NH^3, se recouvre de cristaux caractéristiques, quadratiques, agissant sur la lumière polarisée. Aucune amine volatile ne donne cette réaction. R. FABRE.

A propos du dosage du potassium et de sa séparation d'avec le sodium au moyen du nitrite cobaltico-sodique; P. WENGER et C. HÉMEN (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 198-199; 7.1920). — L'intérêt de la méthode de sépar. de K et Na au moyen des nitrites cobaltico-sodique et potassique consiste en ce qu'elle utilise un réactif beaucoup moins coûteux que $PtCl^4$. Les auteurs proposent, dans le but d'arriver à des chiffres précis, de doser le

cobalt métallique, puis ils établissent un coefficient permettant de passer de la quantité de Co dosée à la quantité de K à doser. Pour doser Co ils utilisent deux procédés : 1° Un procédé gravimétrique ; 2° une méthode électrolytique. Dans le 1er cas, le précipité de nitrite cobaltito-potassique et sodique est traité par HCl et la solution des chlorures est précipitée par la soude qui élimine le cobalt sous forme de sesquioxyde hydraté, dans lequel le cobalt est dosé par les méthodes habituelles. Dans une autre partie du précipité, K est dosé à l'état de chloroplatinate. Les auteurs ont établi ainsi que le coefficient $\frac{2KCl}{Co}$ était sensiblement constant. Dans le 2e procédé, la solution sulfurique ou chlorhydrique du nitrite, soumise à l'électrolyse, donne Co métallique à la cathode. Les chiffres obtenus montrent que, en admettant pour le nitrite la formule $NaK^2Co(NO^2)^6$, le coefficient obtenu est égal au coefficient théorique $\frac{2KCl}{Co}$ 2,5254. Pour $\frac{K^2O}{Co}$ on a la valeur 1,5932. La proportion KCl ou de K^2O peut donc être déterminée facilement en partant du poids de Co métallique. H. COUSIN.

L'analyse des zincs commerciaux ; E. OLIVIER (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 142-163 ; 5.1920). — Dans ce mémoire qu'il est impossible de résumer, l'auteur décrit la méthode qui est employée depuis trente ans au Lab. central de la Soc. de la Vieille-Montagne pour analyser les zincs commerciaux. Cette méthode est présentée comme simple, rapide et exacte, à condition de se conformer exactement aux indications données. Elle permet de doser les principaux corps étrangers, Pb, Fe, Cd, Cu, Sb, As, Sn ; les autres éléments signalés dans les zincs commerciaux sont en proportion si faible que leur recherche n'a aucune portée pratique dans l'industrie. En principe, cette méthode pour le dosage des impuretés utilise surtout des méthodes colorimétriques. H. COUSIN.

Le dosage du zinc par la méthode américaine ; E. OLIVIER (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t, **29**, p. 188-189 ; 6.1920). — Critique de la méthode américaine de dosage du zinc (dosage du zinc en solution tartro-ammoniacale ferrique par le ferrocyanure de K.) Une partie du manganèse des minerais manganésifères, tels que les concentrés, entre en solution par le traitement donné et est dosée comme zinc. On peut du reste éliminer cette cause d'erreur par l'emploi de H^2O^2, ainsi que l'indique M. Olivier, qui donne comme

étant exacte la méthode Schaffner belge, dite méthode Vieille-Montagne. H. COUSIN.

Analyse des zincs commerciaux; **E. OLIVIER** (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 206-208; 6.1920). — Dans la méthode (analyse des zincs commerciaux, voir ci-dessus) M. Olivier indique comme réactif une solution d'azotate de zinc qui doit être préparée avec du zinc extra pur. Ce produit ne se trouvant pas facilement dans le commerce, peut être remplacé, d'après l'auteur, par une solution obtenue avec un bon zinc laminable et qui a subi un certain nombre de traitements destinés à éliminer les impuretés susceptibles de troubler le dosage. H. COUSIN.

Sur l'entrainement de la chaux et de la magnésie par les précipités d'oxyde ferrique; **M. TOPORESCU** (*C. R.*, t. **170**, p. 1251; 5.1920). — Pour une conc. fixe en Fe^2O^3, égale à 0,15 0/0, le poids de CaO entraînée croit avec la conc. de la sol. en $CaCl^2$, pour tendre vers une limite fixe égale à 13,5 0/0 du poids de Fe^2O^3 ppté, dans les sol. renfermant plus de 0,34 0/0 de $CaCl^2$. A cette conc. en $CaCl^2$, et à des conc. en Fe^2O^3 variant de 0,072 à 0,55 0/0, le poids de CaO entraînée va en croissant, mais sa proportion relative tombe de 20 à 7 0/0 du poids de Fe^2O^3. Comme, dans les sol. très dil. en CaO, l'entraînement apparaît négligeable, par redissolution du ppté, et nouvelle pptation par NH^3, on élimine complètement CaO. Les entraînements de MgO sont très importants, mais varient moins avec la conc. des liq. que dans le cas de CaO. Les limites extrêmes des entraînements varient de 40 à 70 0/0, soit du simple au double, tandis que pour CaO, la variation est du simple au triple. Dans ce cas, une seconde pptation par NH^3 ne suffit pas à éliminer entièrement MgO.

R. FABRE.

Sur l'entrainement de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de nickel par les précipités d'oxyde ferrique; **Er. TOPORESCU** (*C. R.*, t. **171**, p. **303**, 8.1920). — L'entrainement de CuO par Fe^2O^3 croît avec la conc. du second sel, quand la conc. de l'un des deux reste constante. Aucun proc. n'a permis une sép. complète. Pour une conc. fixe en Fe^2O^3, les entraînements de NiO croissent, sans tendre vers une limite. La sép. complète est aussi impossible. R. FABRE.

Méthode rapide pour le dosage du phosphore dans les bronzes à l'étain; **L. BERTIAUX** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*

(2), t. 2, p. 167-168; 6.1920). — 5 gr. de bronze sont attaqués par un mélange de 15 cc. NO^3H à 36° B, 20 d'HCl à 21°,5 B, et 35 cc. d'eau ; on chauffe, on fait bouillir un instant, puis on ajoute 25 cc. de NH^4Cl à 25 0/0 et 20 0/0 d'acétate d'ammonium à 10 0/0; on porte à ébullition, puis on traite par 20 cc. de molybdate à 10 0/0. Après repos, le phosphomolybdate est recueilli et lavé avec une solution chaude à 5 0/0 d'HCl et 5 0/0 de NH^4Cl. Le phosphore peut être évalué dans le précipité au moyen de MnO^4K après réduction par Zn. H. COUSIN.

Note sur l'essai de la solution officinale de perchlorure de fer; F. RICHARD et **A. MALMY** (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **22**, p. 5-6, 7.1920). — La solution officinale de $FeCl^3$ peut contenir des quantités considérables de sulfates, si on l'a obtenue en partant d'un mél. de $SO^4Fe + FeCl^2$. Dans une analyse, les auteurs ont trouvé 19 0/0 de $(SO^4)^3Fe^2$ et 15,7 0/0 de $FeCl^3$.

R. FABRE.

Dosage de la cyanamide et de la dicyandiamide dans une cyanamide calcique; MARQUEYROL, P. LORIETTE et **L. DESVERGNES** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 164-167; 6.1920). — Les dosages d'azote qu'on effectue le plus souvent sur la cyanamide calcique portent sur : 1° L'azote total ; 2° l'azote de la cyanamide ; 3° l'azote de la dicyandiamide. Le dosage de l'azote total se fait par la méthode de Kjeldahl. Quant aux dosages d'N de la cyanamide et de la dicyandiamide, ils sont basés sur la réaction suivante : 1° une solution de cyan.-calcique fournit avec le nitrate d'argent et en présence d'ammoniaque, un précipité argentique contenant tout l'azote de la cyanamide ; 2° une solution aqueuse de dicyan. ne précipite pas par le nitrate d'argent en présence de NH^3, mais donne un précipité si on fait bouillir la sol. ammoniacale avec un excès de NaOH ou KOH ; on pourra donc obtenir un précipité de dicyan. arg. avec les eaux mères ammon. provenant de la précipitation de la cyanamide. Certains auteurs (Kappen pour la cyan., Ulpiani pour la dicyan.) ont proposé de doser par $AgNO^3$ et $CNSNH^4$ l'argent contenu dans les précip. argentiques. MM. Marqueyrol, Loriette et Desvergnes, confirmant ce qui avait déjà été observé par Caro, avec la cyan. argentique, ont reconnu que l'argent dans ces préc. arg. était en proportion variable pour la cyan., d'autre part que la dicyan. arg. était notablement soluble dans l'eau. La seule méthode susceptible de donner des résultats exacts consiste à faire le dosage de l'azote dans les

précip. argentiques et de déduire de ces dosages les proportions de oyan. et de dicyan. H. COUSIN.

Sur une réaction de l'ac. benzoïque fondée sur sa diazotation; son application à la recherche toxicologique de l'atropine, de la cocaïne et de la stovaïne; M. GUERBET (*C. R.*, t. **171**, p. 40, 7.1920, et *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **22**, p. 122; 8.1920). — 1/10 de mgr. de C^6H^5-CO^2H, ou des alcaloïdes précédents, est add. de 3 à 4 g^{ttes} NO^3H fumant; on évapore à sec au B.-M., et on reprend par 1 g^{tte} $SnCl^2$. Après 3' de chauffage et refroidissement, on ajoute 2 g^{ttes} NO^2Na 1/100, puis 3 g^{ttes} de sol. de naphtol ammoniacale à 1/100. Il se forme un ppté rouge orangé, sol. en rouge violacé dans SO^4H^2 cono. Réaction d'une grande sensibilité pouvant être réalisée sur le résidu d'organes fourni par la méthode de Stas, en toxicologie. R. FABRE.

Étude du dosage du mercure dans les urines; R. FABRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **22**, p. 81-85, 8.1920). — Technique permettant un dosage rapide et précis de Hg dans les urines, utile pour surveiller l'élimination de ce métal chez les malades soumis au traitement mercuriel. R. FABRE.

Sur l'incinération des matières organiques en vue de l'analyse des éléments minéraux qu'elles contiennent; application à l'analyse du sang; A. DESGREZ et J. MEUNIER (*C. R.*, t. **171**, p. 179, 7.1920). — Méthode permettant l'incinération à T relativement basse, de quantités quelconques de matière, grâce à laquelle Cu, Mn et Li ont pu être décelés dans le sang de cheval. R. FABRE.

Modification de la réaction de Van Deen; P. LEMAY (*Journ. de Phys. et de Ch.* (7), t. **22**, p. 52-58, 7.1920). — On traite la matière où l'on recherche les pigments sanguins par $C^2H^4O^2$ et éther. La liqueur éthérée est évaporée à siccité, pour chasser tout le $C^2H^4O^2$; on verse alors sur le fond de la capsule quelques gouttes du mélange : Teinture de résine de gayac fraîche : 2 cc.; H^2O^2 : V^{gttes}; éther : 5 cc. La réaction gagne ainsi en sensibilité. R. FABRE.

Recherche et dosage de l'hématine dans le sang total; F. VLÈS (*C. R. Soc. chim. Biol.*, t. **2**, p. 125-133, 3.1920). — Le

mél. (oxyhémoglobine + hématine) est transf. en (hémoglobine réd. + hémochromogène alcalin). Pour cela l'échantillon initial du sang est dilué à 1/100, traité par un excès CO^3Na^2 et réduit par $S^2O^4Na^2$. L'examen spectroscopique est caractéristique et l'on peut doser les comp. initiaux du mél. par 2 mesures spectrophotométriques, l'une sur l'axe de la plus forte bande de l'hémochromogène et l'autre sur la pente de la bande de Stokes. — On peut aussi transf. le mélange (oxyhémoglobine + hématine) en (carboxyhémoglobine + hémochromogène alcalin). CO ne se combine pas à l'hématine alcaline. Dans le sang à 1/100, on ajoute CO^3Na^2, on fait barboter CO, puis on réd. par $S^2O^4Na^2$. L'examen spectroscopique se fait d'une façon analogue au précédent. On peut effectuer ainsi un dosage de l'ordre de 5 mol. d'hématine p. 100 d'oxyhémoglobine. R. FABRE.

Sur le dosage de la tyrosine et des acides aminés bibasiques dans les protéiques de la levure; P. THOMAS et A. CHABAS (*C. R.*, t. **170**, p. 1622, 6.1920). — *Dosage de la tyrosine.* Pour avoir des résultats exacts, il faut opérer par pesée directe de la tyrosine extraite d'une hydrolyse de 20 gr. de protéiques. En raison de la teneur élevée de la cérévisine en lysine, il faut éliminer les ac. diaminés par la technique d'Abderhalden et Fuchs. La teneur de la cérévisine de la levure en tyrosine (4,13 0/0) est plus élevée que celle de la zymocaséine (2,85 0/0). — *Dosage de l'ac. glutamique.* On isole l'ac., après hydrolyse, à l'état de chlorhydrate, très peu sol. HCl, en faisant une crist. fractionnée en sol. alcoolique, pour éliminer complètement NH^4Cl. Cérévisine : 6,26 0/0. — Zymocaséine : 0,94 0/0. — *Dosage de l'ac. aspartique.* Les quantités, isolées en sels de Ba, après hydrolyse des 2 protéiques précédents, ne dépassent pas 1 0/0. Quoique d'origine végétale, ces 2 protéiques ont une teneur très faible en ac. monoaminés bibasiques, comparable à celle des protéiques animaux (Elastines, Kératine). R. FABRE.

Dosage de la caféine dans le saccharure ou granulé de cola et dans l'extrait de cola; G. MEILLÈRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **2**, p. 18-19, 7.1920). — Ces prép., en sol. aq., sont déféquées au sous-acétate de plomb, puis on extrait à $CHCl^3$, en agitant la liq. de cola par petites frictions avec 5 vol. $CHCl^3$ on obtient ainsi rapidement une extraction complète et l'on pèse la caféine après élimination du solvant. R. FABRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 100. — Recherches sur les hypnotiques ; par M. PUYAL et Mlle MONTAGNE.

(8.11.1920)

1°. — *Uréthanes.*

A la famille des uréthanes appartiennent, comme on le sait, les hypnotiques qui se caractérisent par leur faible toxicité et par l'absence presque totale de phénomènes accessoires. C'est dans cette famille qu'on rencontrerait certainement l'hypnotique idéal si on pouvait en trouver un représentant qui fut un peu plus actif que ceux qui sont déjà employés.

Les seules uréthanes utilisées en pharmacie sont :

L'uréthane ordinaire ..... $C^2H^5OCONH^2$

La propylméthylurélhane (Hédonal Baeyer). $C^3H^7CHOCONH^2$ (avec CH^3)

Cette dernière a été choisie parmi toute une série d'uréthanes d'alcools secondaires de la série grasse.

On peut déjà noter que, contrairement à ce qui se passe pour les dérivés de l'acide barbiturique et des acides di-alcoylacétiques, l'uréthane du di-éthylcarbinol n'est pas plus active que celle du méthylpropylcarbinol qui parait posséder l'action maximum de toute la série. La règle qui veut que l'activité hypnotique croisse avec le poids moléculaire pour atteindre son apogée avec les dérivés di-éthylés, propyléthylés ou même di-propylés, ne semble donc pas s'appliquer aux uréthanes. Si, d'autre part, nous considérons les dérivés de l'acide barbiturique (véronal) et des hydantoines,

nous constatons une très grande augmentation de l'activité quand on remplace un groupe alcoylé par un noyau benzénique (phényl). Ex.: véronal (di-éthylmalonyl-urée) comparé au luminal (phényléthylmalonyl-urée). Ce dernier est 4 fois plus actif. Le deuxième exemple est fourni par les hydantoines dont on ne connaît pas de représentant actif dans la série grasse alors que la phényléthylhydantoine (nirvanol) est un puissant hypnotique.

Enfin, dans la série des acides di-alcoylacétiques on constate une grande augmentation de l'activité quand on passe aux dérivés halogénés. Ex. : di-éthylacétamide et di-éthylbromoacétamide (bromural); di-éthylacétyl-urée et di-éthylbromoacétyl-urée (adaline).

Partant de ces données nous avons fait, à l'instigation de M. Fourneau, une série d'essais en introduisant dans les uréthanes à fonction alcoolique secondaire : d'une part, 1 atome d'halogène, d'autre part, 1 noyau benzénique. Plus précisément nous avons préparé et étudié les deux séries :

$$\begin{array}{c} RCHOCONH^2 \\ | \\ CH^2CH^2Cl \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} C^6H^5CHOCONH^2 \\ | \\ R \end{array}$$

Les alcools donnant naissance à la première série sont préparés en traitant la chloropropaldéhyde par les organomagnésiens; ces types de chlorhydrines ont déjà été décrits (*Bull.* (4), t. **25**, p. 361; 1919).

Traitées par le phosgène, ces chlorhydrines donnent les chlorocarbonates, et ces derniers, agités avec de l'ammoniaque, fournissent des uréthanes.

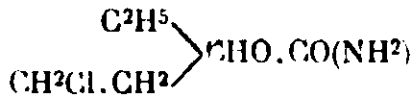
Quant à la seconde série des alcools, on l'obtient soit en réduisant les oétones correspondantes (phénylméthylcétone), soit en traitant la benzaldéhyde par les organomagnésiens, soit encore en traitant les aldéhydes par le bromure de phénylmagnésium.

Nous avons préparé les corps suivants :

Ethylchloroéthylcarbinol-uréthane ; propylchloroéthylcarbinol-uréthane; phénylméthylcarbinol-uréthane; phényléthylcarbinol-uréthane; phénylpropylcarbinol-uréthane; phénylbutylcarbinol-uréthane.

Accessoirement nous avons fait entrer un certain nombre d'autres uréthanes dans le cercle de nos recherches, en particulier : Ethyléthylènecarbinol-uréthane ; éthoxychloropropanol-uréthane; phénoxyéthoxypropanol-uréthane; chloroéthanol-uréthane; cyclohexanol-uréthane, etc.

Chlorodiéthylcarbinol-uréthane :



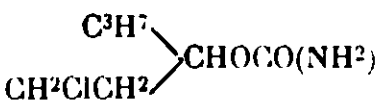
Cette uréthane se prépare de la façon suivante : dans 250 gr. de phosgène liquéfié, placés dans un ballon fortement refroidi et relié à un réfrigérant refroidi par de la glace et du sel, on fait tomber goutte à goutte 300 gr. de chlorodiéthylcarbinol. (P. E. 173°). La chlorhydrine se dissout sans réaction apparente. On laisse ensuite le mélange revenir à la température ordinaire. Peu à peu se manifeste un dégagement gazeux qui devient rapidement tumultueux. On lave le mélange à l'eau glacée; on décante la couche inférieure, on la sèche sur du chlorure de calcium et on la distille dans le vide.

Le chlorocarbonate passe à 95°/18 mm.

On agite ce chlorocarbonate avec un excès d'ammoniaque dans un ballon fortement refroidi par de la glace; presque aussitôt apparait un précipité blanc qu'on essore et qu'on lave soigneusement à l'eau. Après recristallisation dans la ligroïne il se présente sous forme de longs filaments soyeux. Il est soluble dans 200 fois son poids d'eau. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques, mais peu soluble dans la ligroïne froide.

L'uréthane ainsi obtenue fond à 68°.

Propylchloroéthylcarbinol-uréthane :



Dans 230 gr. de phosgène ou introduit 250 gr. de chloroéthylpropylcarbinol (P. E. 90°/17 mm.). On procède exactement comme dans le cas précédent.

Le chlorocarbonate de propyléthylcarbinol obtenu d'abord bout à 110°/15 mm. Traité par l'ammoniaque il donne l'uréthane correspondante dont les propriétés sont très voisines de celles de l'uréthane qui a été décrite plus haut et qui fond également à 68°.

Phénylméthylcarbinol-uréthane.

L'alcool correspondant qui a été décrit pour la première fois par Grignard (*C. R.*, p. 130, 1322, 132, 336 et 558) (P. E. 102-

104°/15 mm.) s'obtient en traitant le bromure de phénylmagnésium par l'acétaldéhyde. L'uréthane fond à 78°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1625; SOH^2 N/10, 10cc,2. — Calculé 0/0 : 8.48. — Trouvé 0/0 : 8.81.

Phényléthylcarbinol-uréthane :

$$C^6H^5.\underset{\underset{C^2H^5}{|}}{CH}O.CO.NH^2$$

Dans une solution refroidie à 0°, contenant 115 gr. de phosgène dans 500 cc. de toluène, on laisse tomber, goutte à goutte, un mélange de 135 gr. de phényléthylcarbinol (Grignard, *loc. cit.*) et de 200 gr. de di-méthylaniline. On agite constamment. Quand l'addition est faite, on abandonne le mélange à la température ordinaire pendant 3 heures, puis on le traite par de la glace pilée. On décante la solution toluénique; on la sèche sur du sulfate de sodium calciné puis, après l'avoir refroidie, on la sature de NH^3 qui détermine la formation d'un gros précipité de chlorure d'ammonium. On lave le mélange à l'eau glacée, puis avec HCl à 10 0/0 pour enlever la dernière trace de diméthylaniline. La solution toluénique est évaporée dans le vide. Le résidu se prend en masse. On fait recristalliser l'uréthane dans l'alcool à 60° ou dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Elle cristallise en belles paillettes. Très soluble dans l'alcool; soluble dans l'eau froide dans la proportion de 0,09 0/0; très soluble dans le benzène; insoluble dans l'éther de pétrole, assez soluble dans l'huile d'olive à 38°. P. F. 89°.

Phénylpropylcarbinol-uréthane

L'alcool correspondant s'obtient en traitant la benzaldéhyde par le bromure de propylmagnésium (Grignard, *loc. cit.*). Il bout à 115-117°/12 mm.

L'uréthane se prépare de la même façon que la précédente et possède sensiblement les mêmes propriétés. P. F. 80°.

Phénylbutylcarbinol-uréthane.

68 gr. de bromure de butyle normal fournissent 50 gr. d'alcool bouillant à 120-125°/12 mm.

L'uréthane fond à 75°.

Vinyléthylcarbinol-uréthane.

$CH^2=CH.CHOH.CH^2.CH^3$

Le carbinol (P. E. 114-116°) se prépare en traitant l'acroléine par le bromure d'éthyle magnésium. Il a été décrit par Kohler (*C. Blatt.*, (1), t. 8, p. 226) et obtenu depuis avec des rendements de 50 à 56 0/0 par M. Delaby (*Bull.* 1920).

L'uréthane cristallise du benzène additionné d'éther de pétrole en aiguilles fondant à 73°; assez solubles dans l'eau, d'un goût frais très prononcé.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3000; SO^4H^2 N/10, 23 cc. — Calculé : N 0/0, 10.86. — Trouvé 0/0 : 10.74.

Phénylvinylcarbinol-uréthane.

L'alcool décrit par Kohler (*loc. cit.*) bout à 215-216° (110-114°/15 mm.).

L'uréthane fond à 146°.

Ethoxychloropropanol-uréthane :

$$C^2H^5.O.CH^2.\underset{\underset{OCONH^2}{|}}{CH}.CH^2Cl$$

L'alcool correspondant s'obtient en chauffant l'épichlorhydrine et l'alcool à 180°.

Le chlorocarbonate se prépare en mélangeant la chlorhydrine avec du phosgène en présence ou non de méthylaniline.

L'uréthane bout à 175°/12 mm. et fond à 50°.

Phénoxyéthoxypropanol-uréthane :

$$C^6H^5.O.CH^2.\underset{\underset{CH^2.O.C^2H^5}{|}}{CH}.O.CONH^2$$

L'alcool correspondant s'obtient en mélangeant le chloroéthoxypropanol avec du phénol en solution sodique très concentrée et en abandonnant le mélange pendant un jour.

L'alcool bout à 165°/12 mm.

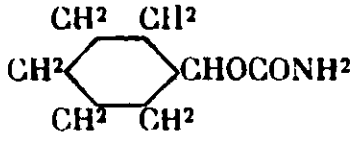
L'uréthane fond à 72°.

Chloroéthanol-uréthane.

C'est l'uréthane qui correspond à la chlorhydrine du glycol (déjà décrit par Nemeriwosky, *D. Pr.*, (2), t. 31, p. 174).

Elle fond à 76°.

Cyclohexanol-uréthane :



Cette urétbane est assez intéressante théoriquement car elle est très voisine de l'éthylpropylcarbinol uréthane homologue supérieur de l'hédonal.

Le chlorocarbonate de cyclohexanol bout à 78-83°/12 mm.

L'uréthane fond à 110°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2055; SO^4H^2 N/10, 14cc,3. — Calculé : N 0/0, 9.74. — Trouvé : N 0/0, 9.74.

Ces uréthanes sont étudiées par M. Launoy qui publiera incessamment le résultat de ses recherches.

(Laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur).

N° 101. — Sur l'extraction de l'essence de jasmin ; par M. Jean NIVIÈRE.

(3.11.1920)

On sait que les fleurs de jasmin sont traitées dans l'industrie des matières premières de parfumerie par deux procédés bien différents : *a*) épuisement par les dissolvants volatils ; en fait l'éther de pétrole, rarement la benzine ; *b*) enfleurage à froid sur graisses animales.

Les parfumeurs s'étaient aperçus depuis l'emploi des dissolvants volatils que la méthode par enfleurage donnait des rendements en essence supérieurs à celle par extraction à l'éther de pétrole. M. Passy (1) explique cette différence en disant que, par enfleurage, les fleurs continuent à produire du parfum par suite de l'activité vitale des cellules, et la quantité produite n'est limitée que par la survie de la fleur. Si donc on tue ces fleurs par immersion dans

(1) Passy, *C. R.*, 1897, t. 124, p. 783 et *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 17, p. 519.

l'éther de pétrole, on ne retire que la quantité d'essence libre qui existait dans la fleur; et la production d'essence cesse par suite de l'arrêt du phénomène vital.

M. Passy imagine une méthode d'enfleurage par l'eau en immergeant les fleurs dans ce liquide et les y laissant séjourner un certain temps. Il extrayait l'essence par épuisement de l'eau à l'éther.

M. Hesse (1) reprenant cette idée dans un travail remarquable, est arrivé à ce résultat que chez la fleur de jasmin le rendement en essence par le procédé de l'enfleurage est cinq fois plus élevé que par le procédé de l'extraction par les dissolvants volatils. Comme la composition chimique des essences obtenues par ces deux procédés est différente, M. Hesse émit l'hypothèse de la formation de matières odorantes par dédoublement de certaines combinaisons, peut être des glucosides. MM. Charabot et Gatin (2) généralisant cette idée y voient un véritable équilibre chimique:

$$\text{glucoside} + \text{eau} = \text{glucose} + \text{essence}$$

En partant de cette hypothèse de dédoublement de glucosides on pouvait supposer qu'en traitant les fleurs de jasmin de façon à hydrolyser le ou les glucosides avant l'extraction par l'éther de pétrole on devait augmenter le rendement en essence. Cette prévision a été justifiée par l'expérience. Voici comment les essais ont été conduits.

40 kilos de fleurs de jasmin sont bien mélangées. 20 kilos, en deux opérations différentes de 10 kilos, sont mis à infuser pendant 4 heures dans une solution d'acide sulfurique contenant 20 gr. d'acide pour 100 litres d'eau. On laisse ensuite égoutter dans un panier durant une dizaine d'heures et on épuise à l'éther de pétrole (densité 0,650 bouillant complètement avant 100°). On obtient ainsi 32 gr. de cires parfumées dans une opération et 31^{gr},560 dans l'autre.

10 autres kilos de fleurs sont épuisées sans aucun traitement préalable par l'éther de pétrole, et donnent 27^{gr},050 de cires parfumées.

Les 10 kilos de fleurs restants sont hydrolysées non plus par l'acide sulfurique mais par une poudre fermentaire obtenue en hachant 200 gr. de fleurs fraiches de jasmin dans de l'alcool à 96°

(1) Hesse, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 293 et 2928; 1903, t. 36, p. 1465; 1900, t. 33, p. 1585; 1904, t. 37, p. 1457.

(2) Charabot et Gatin, *Le parfum chez la plante*, Octave Doin, éditeur; Paris, 1908.

à froid; on essore après 12 heures de contact, et on lave le résidu à deux reprises différentes par l'alcool. On essore et on sèche dans le vide, à la température du laboratoire. On ajoute cette poudre de fleurs de jasmin à de l'eau et on laisse macérer les 10 kilos de fleurs durant 15 heures. On égoutte rapidement et on épuise à l'éther de pétrole. Un accident de laboratoire m'empêche de donner un chiffre, mais d'après l'impression, il semblait que le rendement était supérieur à l'essai précédent. Cette étude sera à reprendre.

Les cires parfumées ainsi obtenues ont été examinées au point de vue de l'indice d'acidité, d'éthérification, et de saponification. On a observé :

	Fleurs hydrolysées.	Non hydrolysées
Indice d'acidité.....	6,72-7,80	10,20
— d'éthérification.....	93,48-90,60	82,40
— de saponification.....	100,20-98,40	92,60

D'autre part les cires sont épuisées à froid à quatre reprises différentes par de l'alcool à 90°. (cinq fois le poids de la cire) La solution alcoolique est maintenue deux heures dans un mélange de glace et de sel avant filtration. Le dissolvant est séparé par distillation, et on termine en séchant dans le vide. On obtient :

	Fleurs hydrolysées.	Non hydrolysées.
Soluble en 0/0.....	54,80-54,20	48,85

D'autre part les essences absolues ainsi obtenues présentaient les caractères suivants :

	Fleurs hydrolysées.	Non hydrolysées.
Densité à 15°.....	0,9228-0,9232	0,9326
Indice d'acidité.....	12,80-13,15	18,20
— d'éthérification.....	117,40-117,95	102,20
— de saponification.....	130,20-131,10	120.40

Si nous reportons le résultat à 1000 kilos de fleurs nous aurons:

	Fleurs hydrolysées.	Non hydrolysées.
	kg kg	kg
Cires parfumées.....	3,200-8,156	2,705
Essence absolue.....	1,753-1,710	1,321

Les quantités d'essence que j'avais à ma disposition ne m'ont pas permis de commencer une étude comparative sur les constituants. Voir par exemple si cette essence hydrolysée se rapproche de l'essence d'enfleurage, si l'indol est en plus grande proportion

dans l'essence hydrolysée que dans celle qui n'a pas subi de traitement, etc.

Il semblerait donc d'après ces résultats que l'on se trouverait bien en présence de glucosides tendant à augmenter le rendement en essence des fleurs de jasmin par un traitement préalable approprié. Il est évident que toute une étude méthodique doit être entreprise pour chercher les meilleures conditions pour l'hydrolyse et essayer notamment l'emploi d'enzyme plutôt qu'une hydrolyse par les acides.

J'ajouterai que l'essence obtenue des fleurs hydrolysées est nettement plus suave que celle obtenue par les fleurs non traitées.

N° 102. — Sur les vernis an furfurol ; par M. Ch. COFFIGNIER.

(25.10.1920)

Les méthodes préconisées pour améliorer les vernis à la colophane sont nombreuses. En transformant au préalable la colophane en résinates divers on élève le point de fusion et on obtient des vernis plus durs. Les principaux résinates employés dans ce but sont ceux de calcium et de zinc. L'éthérification de la colophane par la glycérine donne encore de meilleurs résultats. Enfin, la substitution d'un mélange d'huile de lin et d'huile de Chine à l'huile de lin seule constitue aussi une amélioration très notable.

Bien que les qualités des vernis ainsi obtenus soient fort intéressantes, elles sont encore loin d'être comparables à celles des vernis aux résines dures.

Plus récemment, on a prétendu arriver à ce résultat par l'emploi du furfurol (1) et voici une composition indiquée pour obtenir, avec la colophane, un vernis comparable aux meilleurs vernis.

Résinate de chaux, plomb et manganèse	20
Résinate de plomb et de zinc	100
Huile de lin	100
Furfurol	100
Essence de térébenthine	100

L'introduction du furfurol dans les vernis est une nouveauté et je me suis demandé s'il ne pouvait pas y avoir combinaison entre la colophane, composé à fonction acide et le furfurol, composé à fonction aldéhydique. Bien que, en pratique, ce furfurol

(1) LAUGEL, *Brevet français*, 494300; 1918.

soit introduit à une température inférieure à 150°, j'ai fait deux séries de traitement :

1° En chauffant pendant 3 heures au réfrigérant à reflux, un mélange de furfural et de colophane;

2° En traitant le même mélange à l'autoclave, pendant le même laps de tempe, sous une pression de 3 kgs.

Je détermine l'acidité du mélange avant et après traitement.

Voici les résultats d'une série d'expériences :

A)

Furfurol	25 gr.	
Colophane	100	
Acidité du mélange	11.36	% en SO^4H^2
— après chauffage au réfrigérant	11.07	—
— après chauffage à l'autoclave	11.36	—

B)

Furfurol	50 gr.	
Colophane	100	
Acidité du mélange	9.47	% en SO^4H^2
— après chauffage au réfrigérant	10.47	—
— après chauffage à l'autoclave	10.13	—

C)

Furfurol	75 gr.	
Colophane	75	
Acidité du mélange	6.84	% en SO^4H^2
— après chauffage au réfrigérant	8.22	—
— après chauffage à l'autoclave	7.10	—

On peut donc conclure qu'il n'y a pas do modification sensible.

Reste à examiner si la seule présence du furfurol peut être un facteur à retenir.

J'ai préparé un vernis contenant :

Résinates divers	60 gr.
Huile de lin	100
Furfurol	50
Essence de térébenthine	80

en introduisant le furfurol aux environs de 150°. Le rendement a été de 233 gr., ce qui correspond à un vernis devant contenir 21,45 0/0 de furfurol.

Dans le vernis ainsi préparé, j'ai fait un dosage du furfurol par la méthode colorimétrique à l'aniline et je n'ai retrouvé que 16 0/0 de furfurol. Même introduit à 150°, il y a donc déjà, en fabrication, une perte notable de furfurol, puisqu'elle dépasse 25 0/0 du furfurol employé. Ce qui se comprend puisque le furfurol bout à 161°.

Dans un vernis fabriqué industriellement et devant contenir 20,50 0/0 de furfurol je n'ai retrouvé que 14,60 0/0, correspondant à une perte en fabrication de plus de 28 0/0 du farfurol employé.

Partant d'un vernis contenant :

Résinates	25.54
Huile	38.84
Furfurol	19.17
Essence	16.45

le dosage dans le vernis a donné 14,30 0/0 de furfurol.

Si l'on évapore ce vernis en couche mince et si l'on épuise la pellicule sèche par l'alcool, on trouve, en dosant le furfurol dans cette solution, 0,20 0/0 seulement.

C'est-à-dire que, pendant la dessiccation du vernis, le furfurol disparaît pour ainsi dire complètement.

De ces expériences on peut donc déduire que l'introduction du furfurol dans les vernis aux résinates joue exactement le même rôle que l'introduction de l'essence de térébenthine. Comme ce dernier solvant, le furfurol s'évapore pendant le séchage de la couche de vernis. Son rôle est donc uniquement celui d'un solvant volatil.

L'essai pratique des vernis au furfurol montre d'ailleurs que leur solidité à l'extérieur est tout à fait analogue à celle des vernis aux résinates.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

La théorie de l'état colloïdal de von Weimarn ; E. H. BUCHNER et J. KALFF (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 135-145 ; 2.1920). — Etude critique expérimentale de la loi des états correspondants, énoncée par von Weimarn dans son livre *Zur Lehre von den Zustanden der Materie*. Les expériences de contrôle de cette loi ont porté sur $BaSO^4$, $CaSO^4$, CaF^2, BaF^2 et sur le groupe des halides AgCl.AgBr.AgI.PbI^2. Les valeurs de N « coefficient du précipité » devraient être d'après v.W. supérieures à 90.000 pour le groupe sulfate ou fluorure ; en réalité on trouve des chiffres variant

entre 50 et 20.000. Dans le second groupe, AgI qui devrait être plus stable encore que $BaSO^4$, sous la forme colloïdale, s'est montré très instable, et inversement PbI^2 apparaît très facilement sous la forme colloïdale. En résumé quelque important que soit le travail de v. W. au point de vue qualitatif, sa loi des états correspondants ne saurait supporter une critique théorique, et les résultats des expériences ne la confirment pas. V. AUGER.

Quelques remarques sur la tension de la vapeur et la chaleur de vaporisation, précédées d'une étude sur la dépendance des grandeurs *a* et *b*, de la température et du volume; **J. J. van LAAR** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 215-243; 3.1920). — Etude purement physique et mathématique; voici les titres des chapitres de cette 1re partie du travail : I. Remarques générales sur la variabilité des grandeurs *a* et *b*. II. La variabilité de *b* avec le volume. III. Les valeurs de quelques grandeurs importantes sur la branche-liquide de la courbe de saturation. IV. La formule de la tension de vapeur à de basses températures. V. Calcul de θ et ω. VI. La grandeur $F = \frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$. V. AUGER.

Quelques remarques sur la tension de la vapeur et la chaleur de vaporisation (II); **J. J. van LAAR** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**. p. 371-411; 5.1920). — *Titres des sujets traités* : VII. La chaleur latente de vaporisation L. VIII. Discussion des expressions pour L et log. p. IX. Considérations sur la valeur de la constante dans la formule pour log. p. X. Calcul des valeurs de $\alpha = a : a_c$ à de basses températures. XI. Calcul des valeurs de β, C et $A = a_0/Rv_c$ pour Hé et H^2. XII. Calcul de β. C et A pour Ar et quelques substances ordinaires. V. AUGER.

Quelques applications modernes de l'analyse thermique; **G. BAUME** (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 261-271; 9.1920). — L'analyse thermique proprement dite, due à R. Roozeboom et à Tamman, ainsi que les diagrammes de fusibilité, sont susceptibles de nombreuses applications dont les principales sont signalées par l'auteur. C'est ainsi que ces procédés de recherches peuvent être appliquées à la constitution des alliages et des roches, à la solubilité, aux solutions solides, aux phénomènes d'isomorphisme; la notion d'eutectique peut rendre également de grands services. Comme applications de l'analyse thermique à l'analyse chimique, l'auteur signale : l'étude de la vitesse de cer-

taines réactions, des combinaisons d'addition, des hydrates, des combinaisons racémiques, du mécanisme de la réaction chimique, des systèmes vitreux, des phénomènes de catalyse, de certains explosifs, etc. H. COUSIN.

Sur l'influence positive qu'exercent les diols-1.3 sur la conductibilité de l'acide borique ; J. BOESEKEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 170-183 ; 2.1920). — *Bull.* (4), t. **23**, p. 311 et 369. — Etude de sol. de BO^3H^3 et $(C^2H^5)^2=C=(CO^2H)^2$, montrant que la conductibilité est inférieure à celle des produits non-mélangés, surtout en opérant aux grandes dilutions. Le mélange de nitrométhyl-2.2-propanediol-1.3 et BO^3H^3 est plus conducteur, et l'influence du diol nitré est du même ordre que celle de la glycérine. Une comparaison de l'influence exercée par $CH^2(OH)CH(OH)CH^2(OH)$; $CH^2(OH).C(NO^2)(CH^3).CH^2(OH)$; $CH^2(OH).C(NO^2)(CH^2OH).CH^2(OH)$; $CH^2(OH).C(CH^2OH)^2.CH^2(OH)$ et $CH^2(OH).CH^2CH^2(OH)$, montre que l'influence dépend surtout du nombre de groupes (OH) puis de leur mode de groupement et enfin de l'action dirigeante de certains groupes tels que NO^2.

V. AUGER.

Sur les cyclohexanediols-1.2 et la souplesse de l'anneau benzénique ; J. BOESEKEN et J. van GIFFEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 183-187 ; 2.1920). — Etude de la conductibilité électrique de mélanges de BO^3H^3 et des cyclohexène diols-1.2-cis et trans. L'influence des deux diols est manifestement négative et le diol-1.2-cis est celui dont l'action est la plus faible ; les auteurs pensent que l'anneau cyclohexane est plus souple que l'anneau cyclopentane, ce qui permet aux groupes OH d'obéir plus facilement à leur répulsion naturelle. Cette conclusion s'accorde avec les résultats obtenus pour d'autres propriétés : réfraction, chaleur de combustion, etc. V. AUGER.

L'augmentation de la conductibilité des α-acides-cétones par l'acide borique, comme conséquence de la formation d'acides α-hydroxylés $R.C(OH)^2.CO^2H$, par hydratation ; J. BOESEKEN et W. ROST van TANNINGEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 187-191 ; 2.1920). — *Bull.* (4), t. **23**, p. 311 et 369. — L'acide pyruvique semble agir vis-à-vis de BO^3H^3 comme un composé hydroxylé $CH^3.C(OH)^2.CO^2H$, mais on peut aussi admettre une autre formule et attribuer la conductibilité observée à la transformation énolique $CH^2=C(OH)CO^2H$. Pour trancher la question, les

auteurs ont étudié le système $BO^3H^3 + (CH^3)^2 \equiv C\text{-}CO.CO^2H$; ce dernier acide ne pouvant prendre que la forme hydroxylée par addition d'eau : $(CH^3 \equiv C\text{-}C(OH)^2.CO^2H$. L'expérience (courbes et tableaux au mémoire) montre que la conductibilité est augmentée aux fortes concentrations du cétoacide, mais la comparaison des courbes obtenues avec les acides hydroxylés stables et avec les α-cétoacides montre que ces derniers n'affectent la forme hydroxylée $-C(OH)^2$ qu'aux concentrations élevées; par dilution l'influence positive diminue rapidement et devient négative; un résultat analogue est obtenu avec l'ac. oxalique (*Bull.*, 1916 qui présente la forme $C(OH)^3\text{-}C(OH)^3$ prédominante en sol. concentrée et passant par dilution à la forme ionisée $(CO^2.CO^2)^{--}$.

V. AUGER.

La détermination acidimétrique de l'acide borique ; J. A. M. v. LIEMPT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 358-370; 4.1910). — Courbes de concentration en ions H^+ du mélange d'acide borique avec glycérine, mannite, fructose, en saturant avec une quantité connue de base forte titrée. L'électrode de H^2 était formée par un fil de platine doré puis recouvert de noir de platine, pénétrant de $0^{mm},5$ dans la solution après polarisation préalable dans H^2SO^4 dilué. L'interprétation des courbes ne nous apprend rien de nouveau ; l'auteur ne semble pas avoir pris connaissance de l'étude faite par Hildebrand. V. AUGER.

Le titrage d'acides mélangés par les méthodes conductométriques ; I. M. KOLTHOFF (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 287-302; 3.1920). — Etude des mélanges d'acides faibles et forts tels que : ac. acétique, lactique, chlorhydrique, et critique des résultats obtenus par Meerburg (*Chem. Weekbl.*, 1919. t. **16**, p. 1338) sur l'analyse acidimétrique du suc gastrique par conductibilité électrique. En résumé l'auteur conclut à l'impossibilité de doser par la méthode conductométrique l'acide lactique dans le suc gastrique ; par contre, l'acidité totale est dosée ainsi très exactement. Cette méthode permet de doser, avec une approximation suffisante, les acides faibles mélangés à des acides forts. Ceci peut être appliqué à la recherche d'acides minéraux dans le vinaigre : à ce propos l'auteur discute les différentes méthodes de recherche d'acides minéraux dans le vinaigre. Les bases faibles en présence de bases fortes peuvent être dosées par conductométrie. V. AUGER.

Contribution à l'étude des phénomènes de migration électrolytique. Électrolyse des solutions mixtes de sels alcalins;

H. H. van LAER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 301-330; 4.1920). — On a recherché dans ce travail les conditions les meilleures pour : atteindre une concentration catodique élevée en alcali dans un électrolyseur alimenté avec de l'alcali dilué; produire en électrolysant Na^2CO^3, d'une part NaOH, de l'autre $NaHCO^3$; obtenir économiquement NaOH par électrolyse sur mélange de Na^2GO^3 et d'un sel de Na à acide oxygéné; préparer de même $Ba(OH)^2$ ou $Sr(OH)^2$ par électrolyse des carbonates. Voici les résultats de ce long travail que nous ne pouvons reproduire eu détail : I. L'électrolyse d'une sol. normale de NaOH à 18° devrait fournir un R^t du courant de 17,5 0/0 du R^t théorique indiqué par la loi de Faraday; en fait les résultats obtenus sont différents à cause des phénomènes accessoires qui se superposent à la réaction primitive; pression hydrostatique, diffusion, osmose électrique, etc. En particulier la diffusion de NaOH entraine une perte d'autant plus sensible que la concentration du catolyte s'élève davantage. — II. La concentration du courant étant exprimée par $\frac{I}{V}$ (I étant l'intensité et V le volume de l'électrolyte) le rendement croit d'abord avec la fonction $\frac{I}{V}$ mais passe par un maximum et décroît ensuite. — III. L'électrolyse de sol. de Na^2CO^3 présente les mêmes caractères que celle de NaOH, mais en outre la résistance de la cellule augmente par suite de la formation, et plus tard de la pption, de $NaHCO^3$; le CO^2 dégagé à l'anode est totalement absorbé par la solution si l'intensité du courant n'est pas trop forte. — IV. L'adjonction d'un oxysel de Na au Na^2CO^3 entrave la formation de $NaHCO^3$, permet l'obtention d'une sol. catodique très riche en NaOH, et celle-ci est d'une grande pureté, notamment en employant NO^3Na. — V. Le rendement en NaOH s'améliore d'autant plus que la concentration de l'oxysel est forte; il peut être, en principe, calculé par la formule Förster et Jorre. VI. La même méthode permet d'obtenir $Ba(OH)^2$ cristallisée. V. AUGER.

Sur deux constructions géométriques propres à faciliter le tracé des projections stéréographiques; A. DUFFOUR (*Bull. Soc. Min.*, t. **43**, p. 5-8; 1-3; 10.1920). — Cristallographie géométrique.

Contribution à l'étude des propriétés optiques de la céru-site; P. SÈVE (*Bull. Soc. Min.*, t. **43**, p. 9-22; 1-3; 10.1920). — Cristallographie physique.

Les minéraux du massif de Slata (Tunisie); **H. BUTTGENBACH** (*Bull. Soc. Min.*, t. **43**, p. 24-67; 1-3; 10.1920). — Ces minéraux trouvés à Sidi-Amor-ben-Salem et à Slata sont ceux habituels aux filons de plomb; description très détaillée.

Sur un nouveau spinellide, la chromohercynite, provenant de Madagascar; **A. LACROIX** (*Bull. Soc. Min.*, t. **43**, p. 69-70; 1-3; 10.1920). — Masses noires grenues, cassantes, vitreuses, avec minerais de fer, entre Farafagana et Vangaindrano, D = 4,415, mélange isomorphe de chromite et d'hercynite.

L. BOURGEOIS.

Transposition de la liaison éthylénique en présence de catalyseurs acides; **A. GILLET** (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 192-199; 6.1920). — L'auteur a préparé le butène en partant du *n*-butanol (1), par déshydratation de cet alcool en présence de divers catalyseurs. Les butènes formés sont absorbés par le brome et les bibromobutanes obtenus sont séparés par dist. fract. Avec certains catalyseurs $CrPO^4.AlPO^4.Al^2O^3$ on obtient le *n*-butène (1) à peu près pur. Avec les catalyseurs acides $P^2O^5.PO^4H^3.Al^2(SO^4)^3$ $PO^3H.SnCl^2$, il y a surtout formation d'un isomère, le *n*-butène (2) $CH^3.CH=CH.CH^3$. Ce dernier dérivé résulte d'une isomérisation du *n*-butène (1); en effet, si on le fait passer, à la température de formation du *n*-butène (2) sur $Al(SO^4)^3$, le *n*-butène (1) est transformé en *n*-butène (2).

H. COUSIN.

Note sur un hydrocarbure insulfonable contenu dans le benzène commercial; **J. TIMMERMANS** (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 227-229; 7.1920). — La présence d'un hydrocarbure de la série grasse dans le toluène commercial a été signalée de différents côtés. M. Timmermans ayant eu à sa disposition 1 kgr. environ d'un résidu insulfonable d'un benzène distillant dans l'intervalle de 1° et crist. à 5°, a pu par distillation fractionnée isoler un mélange de deux carbures insulfonables; la majeure partie est formée d'heptane normal, mélangé d'une petite quantité d'un polymethylène en C^7. Le benzène P. E. 80-81° contient moins de 1/3000 de ces carbures.

H. COUSIN.

Sur l'α.β-chloro-β-bromo-éthylène; **H. van de WALLE** (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 166-167; 5.1920). — L'α.β-chlor-β-bromethylène, très peu connu, a été préparé par M. van de Walle

dans l'action de KOH alcoolique sur le bichlorobibromoéthane sym. On a :

$$CHClBr\text{-}CHClBr + KOH = CHCl{=}CClBr + KBr + H^2O$$

5 kgr. de bichloro-bibromoéthane sont soumis par fraction de 500 gr. à l'action d'une solution alcoolique de KOH à 15 0/0. La réaction doit être faite dans un appareil traversé par un courant d'H, car il y a formation d'une certaine quantité de chloracétylène, spontanément inflammable à l'air. Le produit de la réaction est soumis à la distillation fractionnée dans un courant de vapeur d'eau et la fraction 110-120° ($1^{kgr},420$) donne après plusieurs rectifications l'α.β-chloro-β-bromèthylène. Liquide ayant les constantes suiv. : $Eb_{760} = 113°,8$; F. — 83°,5; $D_4^{15} = 1,9133$; $n_D^{18} = 1,52188$. L'auteur a vainement essayé la séparation des stéréoisomères maléique-fumarique que l'α.β-chloro-β-brométhylène aurait pu présenter. H. COUSIN.

Une nouvelle hydrazone de quelques monosaccharides (m-tolylhydrazones du l-arabinose, du rhamnose, du fucose, du d-galactose et du d-mannose : A. W. van den HAAR (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 192-194 ; 2.1920). — *m-Tolylhydrazones de : l-arabinose*, aig. prism. (alcool à 50 0/0) F. 157° ; *xylose*, on n'a pu isoler aucun produit; *rhamnose*, crist. (alcool à 50 0/0) F. 134°; le produit n'était pas absolument pur de sorte que le P. F. est vraisemblablement plus élevé; *fucose*, aig. microscop. (alcool à 95°) F. 165° ; *d-mannose*, produit amorphe ; *d-glucose et d-fructose*, hydrazones impossibles à isoler; *d-galactose*, aig. argentées (alcool à 50 0/0) F. 154°. En résumé la valeur d'identification de la *m*-tolylhydrazine est nulle ou faible, même pour le *d*-galactose. V. AUGER.

Sur la chloruration du m-dichlorobenzéne ; S. C. J. OLIVIER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 411-414 ; 5.1920). — Monneyrat et Pouret (*C. R.*, 1898, t. **127**, p. 1028) auraient obtenu par chloruration d'un mélange de *p*- et *m*-chlorobenzène, en présence d'$AlCl^3$, un mélange à quantités environ égales des trichlorobenzènes-1.3.5 et 1.2.4; il s'en suit que l'isomère-1.3.5 proviendrait exclusivement de la chloruration de l'isomère *m*-dichloré. L'auteur a chloruré de la même façon du *m*-dichlorobenzène pur et constaté qu'il se forme exclusivement l'isomère-1.2.4 et ceci en opérant à 25° ou à 100° ; en outre le composé 1.2.4 formé, chauffé pendant 12 h. à 60° avec $AlCl^3$ n'a subi aucune trace d'isomérisa-

tion. On doit par conséquent admettre que la chloruration s'effectue normalement suivant les règles fixées par Holleman.

V. AUGER.

Recherches sur les explosifs nitrés brisants modernes; **C. F. van DUIN** et **B. C. ROETERS VAN LENNEP** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 145-178; **2**.1920). — I. *Préparation et propriétés*. 1) *Tétryle*; 2) *Tétranitro-aniline 2.3.4.6*; l'acétone humide la déc. en CNH, trinitro-aminophénol, formol, ac. acétique, ac. oxalique. Sauf le second, tous ces produits peuvent être considérés comme matériaux de démolition de la molécule d'acétone di-isonitrosée formée tout d'abord, mais qu'on n'a pu isoler. Si on essaie de préparer la trinitro-aniline de Witt et Witte on n'obtient que de la tétranitraniline; le procédé qu'ils ont indiqué fournit même ce produit à l'état très pur : 3) *Acétyltétranitraniline*; 4) *Trinitro-2.4.6-amino-5-benzène*; 5) *Trinitro-2.4.6-amino-5-anisol*; 6) *Trinitro-2.4.6-amino-5-phénétol*; 7) *Trinitro-2.4.6-métaphénylènediamine-1.3*; 8) *Tétranitro-2.3.4.6-phénylméthylnitramine-1*, *et ses dérivés* (9 à 12) par remplacement du $NO^2_{(3)}$ par OH, OCH^3, OC^2H^5, NH^2; pour ce dernier, on a modifié le procédé de préparation comme suit : 140 gr. de méthylnitramine sont versés peu à peu en 400 cc. d'ammoniaque à 10 0/0, en refroidissant à l'eau courante; on laisse 1 h. en contact et verse en 400 cc. de HCl à 10 0/0. Le ppté est lavé à l'alcool puis cristallisé dans un mélange d'alcool-acétone; 13) *Hexanitro-diphényléther-2.4.6.3'.4'.6'*; le meilleur point de départ est le *tétranitro-diphényléther-2.4.6.3* qui, par l'action de mélanges nitrants énergiques fournit tout d'abord, 14) l'*éther pentanitré-2.3.6.3'.4'* F. 204°, et ensuite le dérivé hexanitré. Des essais ont été effectués pour obtenir l'hexanitrodiphényléther 2.4.6.2'.4'.6', mais il semble bien que, par suite de raisons d'ordre stérique, ce composé ne puisse être préparé. On a tenté successivement : la nitration de l'éther pentanitré-2.4.6.2'.4', qui reste inaltéré ou brûle complètement; le chlorure ou bromure de picryle avec le picrate d'Ag : en solution toluénique ou à sec il ne se produit aucune réaction; à 100°; en solution alcoolique le solvant réagit et il se forme du trinitrophénétol-2.4.6; 15) *Hexanitro-diphénylsulfure* : on l'obtient facilement en suivant les indications du brevet de la *Sprengstoff A. G. Carbonit* (D.R.P. 94.077) mais le R^4 annoncé est de 90 0/0 tandis qu'on n'a pu dépasser 79.5 0/0; 16° *Hexanitro-diphénylsulfone*; 17) *Trinitro-2.4.6-diméthyldinitramine-1.3-benzène*; 18) *Dipicrylamine*; 19) *Hexanitrodiphénylamine-2.4.6.2'.3'.4*;

20) *Tétranitrophénol-2.3.4.6. Epreuves de stabilité.* 10 gr. d'explosif sont chauffés pendant 30 jours à raison de 8 h. par jour à 95°; ne subissent aucune altération : n°s 1.4.5.6.7.9.12.15.16.18. Le 17 s'est altéré après 4 jours de chauffe; 2 est altéré à 32° au bout de 15 jours, à 50° après 17 jours et à 60° après 26 heures; 3 s'altère au bout de 2 mois à température ambiante, en flacon bouché; 8 est altéré à 32° en 5 semaines; 50° en 15 jours; 60° en 2 h.; 20 altéré après 4 h. à 70°; 13 altéré après 8 h. à 95°; 19 altéré après 1 h. à 95°; 10 et 11 altérés après 2 h. à 90° et 7 à 15 jours à 70°. On voit que les composés tétranitrés-2.3.4.6 sont fort instables même à la température ordinaire; de même le groupe méthylnitroaminé rend, bien qu'à un moindre degré que le NO^2 en 8, la molécule instable. *Détermination de la température d'explosion.* Le produit pulvérisé était chauffé au bain d'huile en élevant la T de 5° par minute à partir de 100°; on a trouvé : trinitrotoluène 304°, ac. picrique 309°, 1) 187°, 2) 237; 4) 231°; 5) 238°; 6) 236°; 7) 320°; 8) 162°; 9) 188°; 10) 187°; 11) 192°; 12) 190°; 13) 313°; 15) 302°; 16) 297°; 17) 197°; 18) 250°; 19) 282°; 20) 245°. En chauffant avec la vitesse de 20° par minute on obtient des chiffres différents et naturellement plus élevés; il sera avantageux de soumettre l'explosif aux deux essais. Il n'est pas possible de relier la stabilité à la température d'explosion. Pour les explosifs qui fondent en se décomposant, les températures de décomposition et d'explosion sont très voisines. *Sensibilité aux actions mécaniques.* Les déterminations ont été effectuées au mouton avec l'appareil de Kast en déterminant la hauteur de chute pour laquelle l'explosion a lieu pour 6 essais sur 6, et celle où ne se produit aucune explosion pour 6 essais. On trouvera au mémoire les détails et tableaux de hauteur de chute. On y voit que l'introduction d'un groupe méthylnitraminé ou d'un quatrième groupe nitré augmente notablement la sensibilité, tandis qu'un groupe aminé l'abaisse. L'alcoylation d'un phénol agit de même; les groupes NO^2 mobiles l'augmentent. V. AUGER.

Sur la solubilité et la cristallisation du trinitro-métaxylène dans différents dissolvants; L. DESVERGNES (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. 2; p. 278-285; 9.1920), — Ayant à trouver un bon dissolvant du trinitro-*m*-xylène l'auteur a fait une série de déterminations de la solubilité de ce corps dans plusieurs liquides. Pour chaque solvant employé l'aspect du produit obtenu et le P. F. sont indiqués, ainsi que les constantes du solvant, la solubilité à diverses températures : ces données permettent de

juger du degré de pureté du dissolvant, ainsi que de la pureté du corps obtenu par crist. Pour les détails voir le mémoire. L'aniline à la temp. d'éb. ou au bain de vapeur, réagit sur le trinitro-*m*-xylène pour former un corps de couleur rouge foncé qui se dissout dans les acides dilués à chaud en donnant une solution rouge foncé. Il est probable qu'il y a formation de composés azoxyques.

H. COUSIN.

Sur l'acide trisulfanilique; **S. C. J. OLIVIER** (*R. tr. ch. P.B.*, t. **39**, p. 194-200; 2.1920). — *L'acide trisulfanilique* $H^2N.C^6H^2(SO^3H)^3_{(2.4.6.)}$ est obtenu en sulfonant l'acide sulfanilique par un mél. de P^2O^5 et H^2SO^4 à 180°; R' 30 0/0. *Sel de Ba* $A^2Ba^3 + 2$ et 10 aq.; avec 2 aq. crist. de l'eau à l'ébull.; avec 10 aq. aig. crist. vers 0°; très sol. en aq. *Sel de K*. AK^3,H^2O; *sel de Na*, $ANa^3,2H^2O$. *Acide libre*, crist. incol. renfermant $4H^2O$, très sol. en aq, obtenu en déc. le *sel basique de Pb* par H^2S. *Sel acide de K* AHK^2, aig. t. sol. en aq. peu sol. en HCl conc. La constitution de cet acide a été déterminée par transformation en composé diazoïque, décomposition de ce dernier en sol. HCl en présence de Cu, fournissant un *acide chlorobenzène-trisulfanilique* $C^6H^2Cl(SO^3H)^3$ qu'on a transformé en *sulfochlorure* $C^6H^2Cl(SO^2Cl)^3$ par PCl^5 à 150°, crist. ($CHCl^3$) F. 171°; chauffé à 210° avec 3 p. de PCl^3, il fournit le *tétrachlorobenzène sym.* $C^6H^2Cl^4_{(1.2.4.6.)}$. D'autre part, en traitant par N^2O^3 une sol. alcool. de l'acide trisulfanilique, on obtient, en distillant l'alcool dans le vide, des aig. très explosives de l'*acide diazotrisulfanilique* $(SO^3H)^2C^6H^2\left\langle\begin{matrix}N\equiv N\\ |\\ SO^3\end{matrix}\right.$ qui, chauffé avec de l'alcool, se transforme en *acide chlorobenzènetrisulfonique* dont le *sulfochlorure* $Cl.C^6H^2(SO^2Cl)^3$ F. 190° a été identifié avec la substance déjà connue, en position $(SO^2Cl)^3_{(2.4.6.)}$. V. AUGER.

La réduction des cétones aromatiques; **W. D. COHEN** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 2-43279; 3.1920). — Il nous est impossible, faute de place, de résumer toutes les parties de ce travail; il a porté sur la réduction photochimique de la benzophénone, *o*-, *m*- et *p*-chlorobenzophénone, *p*-bromobenzophénone, méthyl-2.3 et 4-benzophénone, diméthyl-3.3'-benzophénone, tétraméthyl-2.4.2'.4'-benzophénone, *p*-méthoxybenzophénone, tétrachloro-2.4.2'.4-benzophénone, phényl-α et β naphtylcétone, cétone de Michler, fluorénone, en présence d'alcools: méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, isobutylique, heptanol, octanol, cétylique, allylique, géraniol, citronellol, cyclo-

hexanol, benzylique, cinnamique. Voici les principaux résultats obtenus : Le cours de la réaction dépend de la réaction du milieu : dans un milieu acide il se forme presque toujours de la pinacone ; dans un milieu alcalin il se forme de l'hydrol. Si l'alcalinité du milieu est très faible, les deux se forment et la quantité de pinacone obtenue dépend de la stabilité de cette substance envers les alcalis. L'hydrol se forme *toujours* par une réaction accessoire soit de la pinacone, soit du diarylhydroxyméthyle. Si la réduction a lieu dans un milieu *absolument* neutre, on isole exclusivement la pinacone. La vitesse de formation de la pinacone à la lumière est proportionnelle à la concentration de l'alcool et à la quantité de lumière active ; elle est indépendante de la concentration de l'acétone et peut être représentée par la relation $\frac{d_{\text{pinacone}}}{dt} = K.L.C_{\text{alcool}}$, L étant la quantité de lumière active et K une constante. Elle répond donc à l'équation 2 cétone + alcool = pinacone + aldéhyde ou cétone. Le coefficient thermique de la réaction photochimique est petit : environ 1 pour 10°. La vitesse de réaction dépend du caractère de l'alcool et aussi très sensiblement de celui de la cétone ; les cétones substituées sont moins vite attaquées que la benzophénone. Le rapport des vitesses de réaction dans les alcools différents est constant ; il l'est aussi dans la lumière solaire et à la lampe à mercure. La lumière actinique est située dans le voisinage de 4078 U.A. La réaction est irréversible. L'absorption de la lumière par les cétones est sélective ; cependant dans un mélange de 2 cétones, une d'entre elles absorbe une partie de la lumière nécessaire pour la réduction de l'autre. On a observé des perturbations dont l'explication n'a pu être fournie. V. AUGER.

Sur l'action de l'hypochlorite de sodium sur les amides ; I. J. RINKES (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 200-208 ; 2.1920). — *Amide furfuracrylique* $HC\left<\begin{matrix}CH.CH\\ \text{—O—}\end{matrix}\right>C.CH=CH.CONH^2$, obtenu très facilement en traitant l'acide par PCl^5, distillant dans le vide le $POCl^3$ formé et faisant passer un courant de NH^3 dans la sol. benzénique du résidu. On le transf. en *furfurylvinyluréthane* par l'action de NaOCl en sol. CH^3OH d'après $C^4H^3OCH=CH-CONH^2 + NaOCl \rightarrow C^4H^3OCH=CH.CON<^{Na}_{Cl} \rightarrow C^4H^3OCH=CH.CON< \rightarrow C^4H^3OCH=CH.N=C=O + CH^3OH \rightarrow C^4H^3OCH=CH.NHCO^2CH^3$, tablettes soyeuses (ligroïne) F. 102°. Par l'action de H^2SO^4 dil. sur la sol. alcoolique de l'uréthane, on obtient l'*aldéhyde furfuryl-*

acétique d'après $C^4H^3OCH=CH.NHCO^2CH^3 \rightarrow C^4H^3OCH=CH.NH^2 + CO^2 + CH^3OH \rightarrow C^4H^3OCH=CHOH + NH^3 \rightarrow C^4H^3OCH^2COH$. L'aldéhyde est un liquide peu stable à odeur de phénylacétaldéhyde, Eb_{20} = environ 65°; sa semicarbazone crist. en tablettes F. vers 130°. *Acide α-cyano-cinnaménylacrylique* $C^6H^5CH=CH.CH=C(CN)CO^2H$, préparé par une légère modif. de la méthode de Fiquet; on l'a transf. en *nitrile α-cinuaménylacrylique* qui fournit l'*amide* avec HCl fumant en présence d'éther. Enfin l'amide, traité comme le précédent, par NaOCl et CH^3OH, fournit la *cinnaménylvinyluréthane* $C^6H^5CH=CH.CH=CH.NH.CO^2CH^3$, aig. ($CH^3OH$) F. 135°, se déc. spontanément après quelques jours, en donnant de l'ald. benzoïque. Sa sol. méthylique traitée à chaud par H^2SO^4 dilué laisse passer par entraînement à la vapeur d'eau, l'*allébyde β-benzylidène-propionique* $C^6H^6CH=CH.CH^2.COH$, à odeur de citron, dont la *semicarbazone* crist. F. 192° déc. V. AUGER.

Contribution à l'étude de la purification de la cocaïne; **L. REUTTER de ROSEMONT** (*Bull. Sc. Pharm.*, t. **27**, p. 359-363; 7.1920). — La cocaïne commerciale livrée par le Brésil est un mélange de plusieurs alcaloïdes dont quelques-uns possèdent des propriétés physiologiques différentes de celles de l'alcaloïde pur. La base brute doit donc être purifiée. L'auteur passe en revue les diverses méthodes proposées et a essayé plusieurs procédés imaginés par lui. Comme conclusion de son travail il propose d'opérer de la façon suivante : purifier la cocaïne brute en la dissolvant dans l'eau bouillante additionnée d'acide β-naphtalènesulfonique, ou d'ac. acétique, quitte à précipiter la solution obtenue par addition de carbonate d'ammonium, puis par un excès de NH^3. Saponifier ensuite les rési lus oléorésineux provenant de cette dissolution, ou de la 1re de ces précipitations, par CaO ou SO^4H^2, afin d'obtenir l'ecgonine qui par méthylation et benzoylation sera transformée en cocaïne synthétique. H. COUSIN.

Cocaïne et stovaïne (Réaction différentielle); **A. MANSEAU** (*Bull. Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 183-184; 3.1920). — La stovaïne est beaucoup plus sensible à l'action des alcalis que le chlorhydrate de cocaïne; on peut dissoudre une petite quantité de chlorh. de coc. en présence de borax. Avec la stovaïne cela est impossible : la base est précipitée. Une solution à 1 0/00 de stovaïne précipite par addition d'une goutte ou deux d'eau de chaux.

H. COUSIN.

Le titrage oxydo-potentiométrique des iodures en présence des bromures et des chlorures ; I. M. KOLTHOFF (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 208-214 ; 2.1920). — Les liqueurs oxydantes titrées utilisées ont été celles de $K^2Cr^2O^7$, KIO^3, $KBrO^3$. L'examen des courbes de variation du potentiel montre qu'on peut utiliser ces 3 réactifs et de préférence les deux derniers, en présence d'une quantité quelconque de chlorure et d'une proportion relativement grande de bromure en effectuant le dosage en milieu chlorhydrique. V. AUGER.

Dosage volumétrique de l'ion sulfurique ; J. EHRLICH (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 214-215 ; 7.1920). — On peut doser rapidement SO^4H^2 par la méthode suivante : la prise d'essai qui doit contenir au plus $0^{gr},01$ SO^4H^2 est traitée de façon à ce qu'elle ne contienne pas d'autres sels que des sels alcalins, saturée exactement à l'hélianthine par NaOH ou HCl, diluée à 300-350 cc. et agitée avec 1 gr. CO^3Ba pur, en poudre. Il y a double décomposition avec formation de $SO^4Ba + CO^3Na^2$; on filtre, on lave le précipité à l'eau bouillante et dans le filtrat CO^3Na^2 est titré avec SO^4H^2 N/10 en présence d'hélianthine.

H. COUSIN.

Identification, par voie microchimique, de l'ammoniac gazeux, sous forme d'iodate d'ammonium ; G. DENIGÈS (*Bull. Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 161-166 ; 3.1920). — Pour identifier l'ammoniac gazeux, l'auteur indique la formation d'iodate d'ammonium spontanément crist. en lamelles quadratiques, biréfringentes et qui exam. au microscope possèdent un aspect caractéristique. Une solution d'IO^3H à 10 0/0, mise en contact avec des traces de NH^3, produit immédiatement des cristaux quadratiques, aplatis, agissant sur la lumière polarisée et constitués par IO^3NH^4. La réaction est caractéristique, aucune amine volatile ne la donnant. Elle permet d'identifier des traces de NH^3 ou l'ammon. salifiée dans une solution, une eau potable, minérale : pour cela on évapore une certaine quantité du liquide et le résidu est introduit avec $0^{gr},50$ de MgO dans un tube de verre ; sur les bords du verre on place une lame porte-objet garnie d'une gouttelette de réactif iodique. Avec 1 mgr. de NH^3 il y a formation de cristaux en quelques minutes, au bout d'une heure avec $0^{mgr},1$. H. COUSIN.

Note sur le dosage colorimétrique de l'acide phosphorique ; A. GRÉGOIRE (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 253-258 ;

8-9.1920). — Pour le dosage colorimétrique de quantités très faibles d'ac. PO^4H^3 l'auteur propose de remplacer le nitromolyhdate d'ammonium et de strychnine, proposé par Pouget et Chouchak, par le nitromolybd. d'ammonium et de quinine : on diss^t 40 gr. de molyb. de NH^4 dans un 1/2 litre de NO^4H, D=1.20 ; d'autre part on fait dissoudre 1 gr. de sulfate de quinine dans un peu d'eau acidulée avec NO^3H, on sépare SO^4H^2 par addition de la quantité calculée de baryte, on filtre, on mélange à la 1re solution, puis on complète le vol. de 1 litre. Après repos, on décante ou on filtre le liquide clair. Le réactif à la quinine se conserve mieux que celui à la strychnine. On doit opérer sur des prises d'essai comportant de 2 à 25 mill. de mgr. et dans des conditions d'acidité fixées 2 cc. de NO^3H pour 50 de liquide total. La comparaison est faite au moyen d'un colorimètre très simple décrit par l'auteur et avec une solution titrée renfermant 1 mgr. d'ac. PO^4H^3 par litre. Ce dosage comporte de nombreuses précautions indiquées dans la note de M. Grégoire, qui l'a surtout appliqué au dosage de PO^4H^3, dans des extraits aqueux de sol. On doit détruire la mat. organique par incinération en présence de NO^3Na et à temp. modérée; la silice quand elle dépasse 20 à 25 fois la dose de PO^4H^3 doit également être éliminée; les métaux alcalins, la chaux n'ont pas d'action; MgO doit être séparée quand la proportion dépasse celle de P^2O^5. Le fer trouble le dosage ; la meilleure méthode d'élimination repose sur l'emploi du cupferron. L'alumine, quoique moins nuisible que le fer, sera également séparée quand elle existe en proportions notables.

H. COUSIN.

Simplification de la réaction des sels de manganèse de MM. Caron et Raquet ; G. DENIGÈS (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. 2, p. 215-216 ; 7.1920). — MM. Caron et Raquet ont fait connaître en 1919 (*Ann. chim. anal.*, 1919, p. 174) une réaction colorée des sels de manganèse reposant sur la formation d'un oxalate manganico-alcalin de teinte rouge groseille, réaction qui a été étendue à l'identification de l'acide oxalique lui-même (*Ann. chim. anal.*, 1919, p. 205). M. Denigès simplifie la technique de cette réaction de la façon suivante : à 5 cc. de solution du sel de Mn on ajoute 2 ou 3 gttes de lessive de soude et par agitation au contact de l'air dans un tube à essai, on observe bientôt la coloration brune des sels manganiques. Il suffit alors d'ajouter goutte à goutte une solution aqueuse saturée de $C^2H^2O^4$ pour obtenir la teinte rouge groseille caractéristique. H. COUSIN.

Sur différentes méthodes de détermination du manganèse et leur utilité dans l'examen des cendres de végétaux et produits similaires ; D. H. WESTER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 39, p. 414-422 ; 5.1920). — Examen des réactions les plus courantes ; l'auteur préfère la méthode au persulfate et colorimétrie du MnO^4H formé.

V. AUGER.

Du dosage de petites quantités d'antimoine ; M. CHATAIGNIER (*Bull. Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. 53, p. 166-172 ; 3.1920). — Pour doser l'antimoine dans le kermès on peut opérer par voie vol. ou par pesée. Dans la méthode vol. $0^{gr},10$ kermès sont dissous dans HCl + ClO^3K on chasse l'excès de chlore et $SbCl^5$ formé est titré au moyen d'un solution de $SnCl^2$ en présence de 5 cc. d une solution titrée de SO^4Cu ; $SnCl^2$ est titré préalablement au moyen de la solution de $CuSO^4$; par différence on a la proportion de $SnCl^2$ correspondant à $SbCl^5$. On peut également doser Sb par précipitation au moyen de H^2S et transformation en Sb^2O^4 qui est pesé. Pour doser le kermès dans les pastilles de kermès, qui doivent contenir environ 1 0/0, l'auteur recommande une méthode colorimétrique basée sur le fait suivant. Les tablettes sont traitées par HCl, la solution diluée est filtrée, puis traitée par H^2S ; en raison de la présence de gomme arabique dans les tablettes il se forme une pseudo-solution limpide de sulfure d'antimoine ; celle-ci est comparée avec une solution contenant un poids déterminé de kermès additionnée de gomme, d'acide tartrique puis traitée par H^2S.

H. COUSIN.

Sur le dosage volumétrique des sulfocyanates par le permanganate de potassium ; R. MEURICE (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. 2, p. 272-273 ; 9.1920). — La méthode de dosage des sulfocyanates au moyen de MnO^4K donne des chiffres trop faibles. On peut cependant l'utiliser avec de bons résultats en ajoutant à la prise d'essai du sulfocy. un excès de SO^4H^2 à 1 p. 3 et la solution titrée de MnO^4K de manière à avoir un excès de réactif oxydant représentant au moins la moitié de ce qui est nécessaire pour transformer S du sullocy. en SO^4H^2. L'excès de MnO^4K est dosé avec une solution de H^2O^2 d'un titre connu. La méthode ainsi appliquée donne des résultats aussi exacts que la méthode à $AgNO^3$.

H. COUSIN.

Notes de laboratoire ; A. ESCAICH (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. 22, p. 138-141, 8.1920). — *Recherche des nitrates et des*

nitrites. Une sol. de nitrite, add. d'antipyrine à 1/10, de SO^4Hg et de ferricyanure de K 1/10, prend une col. rouge-cerise très sensible. Les nitrates peuvent être réduits en nitrites par un fil d'Al ou de Mg amalgamé, après élimination de NaCl des eaux très chlorurées. *Recherche de l'antipyrine dans le pyramidon*. La teinte de la nitroso-antipyrine est assez fugace. On ajoute après sa disparition $0^{gr},10$ PbO^2. Col. rouge-cerise durable en présence d'antipyrine. *Recherche du phénol ordinaire dans l'aniline*. L'obtention de quinone-imide par oxydation est sensibilisée par l'emploi d'un couple catalytique (persulfate + NO^3Ag). *Distinction entre le naphtol-α et le naphtol-β*. Le naphtol-α, en sol. alcoolique faible, donne par NO^2Na et SO^4Hg, un ppté rouge, le naphtol-β donnant ainsi un ppté jaunâtre. R. FABRE.

Application de la méthode de Devarda au dosage de l'asote dans la nitroglycérine; KŒHLER, MARQDEYROL et JOVINET (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 271-272; 9.1920). — La méthode de Devarda, modifiée pour le dosage de l'azote dans les nitrocelluloses, s'applique également au dosage de N dans les poudres B et dans les poudres à nitroglycérine : il suffit de diviser aussi finement que possible la substance soumise à l'analyse : si l'on essaie d'appliquer la même méthode à la nitroglycérine, ou aux extraits de poudre à la nitrog., on constate que les taux de N sont irréguliers et toujours trop faibles. Cela tient à ce que la nitroglyc. se dissout incomplètement dans le mélange de lessive alcaline et H^2O^2 à la température de 40°; l'attaque est très lente et H^2O^2 est détruite en grande partie avant la saponification de la nitrog. Pour remédier à cet inconvénient il faut que la nitroglyc. soit pulvérisée finement par une violente agitation. Les auteurs décrivent un agitateur permettant d'arriver facilement à ce résultat. Au moyen de cet appareil on obtient des dosages très exacts.

H. COUSIN.

Méthode rapide de dosage des acides phénolsulfoniques; L. DESVERGNES (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 211-214; 7.1920). — Dans certains cas, il est intéressant de connaître exactement la composition d'un sulfo-phénol (phénol, SO^4H^2 libre, SO^4H^2 combiné, degré de sulfonation). L'auteur s'est arrêté à la méthode suivante : 5 à 6 gr. du produit à examiner sont dilués à 200 cc. avec de l'eau distillée et en employant chaque fois 10 cc. de solution on effectue les 3 déterminations suivantes : 1° SO^4H^2 total ; 10 cc. sont traités à ébullition par 25 cc. HCl saturé

de brome et 25 cc. d'H^2O ; on filtre, pour éliminer le bromophénol, la réaction de désulfonation étant réalisée par HCl, un dosage au moyen de $BaCl^2$ donnera T (acide sulfurique total); 2° sur une nouvelle prise d'essai on fait un dosage acidimétrique avec NaOH N/2 en présence de méthylorange, ce qui donne SO^4H^2 total + $^1/_2 SO^4H^2$ combiné, soit S : on en déduit SO^4H^2 combiné = (T — S) × 2. Sur une 8e prise d'essai on dose le phénol au moyen d'un excès de liqueur titrée de bromate, bromure en présence d'HCl; l'excès de Br est déterminé par Kl et $S^2O^3Na^2$ titré en présence d'empois d'amidon. Ces 3 données permettent de déterminer les constituants du sulfophénol. Pour les détails et applications voir le texte. H. COUSIN.

Dosage de l'urée par le xanthydrol; M FRENKEL (*Ann. chim. anal. et chim. appl.*, (2), t. **2**, p. 234-238; 8.1920). — Le dosage de l'urée au xanthydrol, imaginé par M. Fosse et qui donne d'excellents résultats pour le dosage de l'urée dans les liquides physiologiques (sang, urine) peut également être appliqué dans le cas des produits de préparation industrielle de l'urée par voie synthétique, M. Frenkel a constaté en effet que la cyanamide, la dicyandiamide et la dicyandiamidine étaient sans action sur le xanthydrol en solution acétique. Le xanthydrol étant un produit coûteux, il y a un certain intérêt à récupérer ce produit qui est employé en grand excès pour un dosage. M. Frenkel propose dans ce but la méthode suivante : par distillation au bain-marie du liquide filtré on débarrasse les eaux mères de précipitation des produits volatils (CH^4O,C^2H^6O) ; le résidu liquide est neutralisé par CO^3Na^2, puis agité avec $CHCl^3$ qui enlève le xanthydrol ; le dissolvant évaporé laisse un résidu impur qui est dissous dans CH^4O et filtré : cette solution alcoolique, qui doit être à 1 /10, contient du xanthydrol qui peut être utilisé de nouveau,

H. COUSIN.

Au sujet de l'alcalinité salivaire; J. MALGOYRE (*Bull. Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 182-189; 3.1920). — La moyenne de l'alcalinité salivaire est $0^{gr},87$ par litre en NaOH. Certains indicateurs colorés (phtaléine, tournesol) donnent des résultats peu précis. On doit utiliser l'hélianthine ou le Topfer, diméthylamido-azobenzol. H. COUSIN.

Sur le dosage des acides volatils dans les produits de fermentation; G. HINARD (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**,

p. 239-242 ; 8.1920). — Le procédé de dosage des acides volatils formés an cours d'une fermentation, généralement adopté, est celui de Duclaux. Cette méthode peut être appliquée pour des solutions pures ou pour des liquides de composition générale connue ou peu variable, les vins par exemple, pour lesquels le procédé a été étudié. Il n'en est pas de même lorsqu'on opère sur des produits très différents ou de composition chimique obscure, tels que des bouillons cultivés. Quand il s'agit d'un mélange d'acides, le procédé de Duclaux peut donner des indications de valeur et tout imparfait qu'il soit il a rendu de grands services. Lorsqu'il s'agit d'une évaluation globale, l'auteur préfère employer une autre technique, dont le principe fut donné par Pasteur au cours de ses recherches sur le vin. Ce procédé consiste à distiller un volume mesuré, aussi important que possible, du liquide en expérience, à remplacer le produit de la distillation par un égal volume d'eau, à distiller à nouveau le même volume et ainsi de suite, en titrant chaque fois, l'acidité du distillat. Au lieu de pousser, comme le faisait Pasteur, jusqu'à ce que l'acidité de la portion distillée soit nulle ou négligeable, l'auteur se borne au nombre d'opérations suffisant pour tracer une courbe dont l'asymptote correspond à la totalité des acides volatils existant dans le liquide. H. COUSIN.

Sur le dosage de petites quantités de sucres réducteurs dans les liquides de l'organisme ; L. DE SAINT-RAT et J RONFAUT (*Bull. Sc. Pharmacol.*, t 27, p. 289 293 ; 6.1920). — Pour doser de petites quantités de sucres réducteurs dans les liquides de l'organisme, les auteurs recommandent la méthode de Bertrand, moyennant quelques légères modifications dans la pratique du dosage. M. G. Bertrand indique que sa méthode s'applique avec le maximum d'exactitude quand la proportion de sucre réducteur est comprise entre 10 et 90 mgr. MM. de Saint-Rat et Ronfaut ont reconnu qu'elle permettait également de doser des quantités beaucoup plus faibles. Les principales modifications à la méthode originale sont les suixantes : 1° La liqueur sucrée additionnée de liqueur de Fehling (formule Bertrand) est maintenue 20 min. au bain-marie et non chauffée 3 min. à ébullition. Dans ces conditions la liqueur de Fehling même eu l'absence de réducteurs subit une légère réduction ($0^{mgr},78$ en Cu métal) dont on doit tenir compte ; 2° un dispositif très simple permet de recueillir et de laver par aspiration le Cu^2O formé par réduction ; 3° on emploie une solution de MnO^4K N/50 plus diluée par conséquent que la solution à 5 gr. par litre. Les auteurs ont déterminé les proportions de cuivre

réduit correspondant à des quantités de 0 à 10 mgr. de glucose et déterminé par un graphique ces relations. La courbe obtenue revêt presque exactement la forme d'une droite. On peut donc appliquer la méthode de Bertrand au dosage du sucre réducteur dans certains liquides de l'organisme, notamment au liquide céphalo-rachidien. Il parait évident qu'elle permet également le dosage du sucre dans le sang. H. COUSIN.

Contribution à l'étude du dosage titrimétrique de l'alcalinité sanguine; R. CLOGNE (*Bull. Sc. Pharm.*, t. **27**, p. 417-420; 8.1920). — Les méthodes titrimétriques préconisées pour le dosage de l'alcalinité sanguine sont très nombreuses et, suivant la technique employée, les résultats sont très différents. L'auteur, pour se rendre compte de la valeur de ce dosage, a entrepris une série d'expériences qui l'ont mené aux conclusions suivantes : l'alcalinité est d'autant plus forte que la teneur du sérum ou du sang en albumine est plus grande. La solution acide, ajoutée à la solution albumineuse, sature, d'une part, les bases alcalines minérales et protéiques, d'autre part elle se combine aux albuminoïdes du sérum ou du sang. Cette partie, qu'il n'est pas facile d'évaluer, fausse les résultats dont les variations traduisent les différences de la teneur en albumine du sérum ou du sang plutôt que les variations de l'alcalinité. H. COUSIN.

Dosage de la caféine dans les mélanges de café et de succédanés, ainsi que dans les cafés sans caféine ; E. VAUTIER (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. **2**, p. 168-173; 6.1920). — L'auteur attire l'attention sur les points suivants. La prise d'échantillon dans les examens des succédanés de café n'est pas toujours facile, surtout quand il s'agit de racines encore humides ou peu grillées ou encore de caramel, ce qui n'est point rare dans les produits présentés comme succédanés du café. On se contente dans ce cas de prélever 10 gr. du produit mélangé aussi bien que possible. Le dosage exact de la caféine dans les succédanés et dans les cafés privés de caféine est indispensable, car de faibles erreurs dans le dosage, qui n'auraient pas d'importance dans le cas d'un café ordinaire, peuvent influer d'une manière très appréciable sur la teneur en caféine. La caféine avant la pesée doit être soigneusement purifiée, ou ce qui vaut mieux, on détermine par la méthode de Kjeldahl la proportion d'azote dans la caféine isolée. H. COUSIN.

Du dosage de la morphine en présence de saccharose; L. DAMAS (*Bull. Sc. Pharm.*, t. **27**, p. 353-355; 7.1920). — Dans le dosage de la morphine par la méthode officielle (Codex 1908) la présence d'une certaine quantité de saccharose dans les liqueurs opiacées empêche la précipitation de la morphine; si la quantité de saccharose est suffisante il n'y a pas trace de morphine précipitée. L'auteur a constaté que la cause d'erreur est due à la présence simultanée du sucre et d'un excès de chaux; une partie de celle-ci passe à l'état de sucrate et le morphinate de chaux n'est décomposé, vraisemblablement, qu'après action de NH^4Cl sur la chaux libre ou à l'état de sucrate. Il est nécessaire, en présence d'une quantité de saccharose dépassant 3 gr. pour un essai, d'augmenter la proportion de NH^4Cl et de s'assurer que la liqueur, séparée de la morphine, ne précipite plus par addition d'une nouvelle quantité de NH^4Cl. H. COUSIN.

Recherches sur l'acide ipécacuanhique et son dosage dans les préparations d'ipéca; R. HUERRE (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **21**, p. 425-433; 6-1920). — La poudre d'ipéca est traitée par 20 gr. H^2O bouill.; la colature est concentrée et add. de $SO^4(NH^4)^2$ en excès. L'ac. ipécacuanhique est ppté et purifié par action de C^2H^6O. Poudre rougeâtre amère, hygroscopique, pptant par les sels de métaux alc. à sat.; réduit la liqueur de Fehling. Le dosage est basé sur le même principe que la prép. précédente; 100 gr. de poudre d'ipéca contiennent 3 à 4 gr. de cet acide; on en dose 25 à 30 gr. dans 100 cc. d'extrait alcoolique, 2 gr. pour 500 gr. de teinture et 2 à 3 0/0 dans le sirop.

R. FABRE.

Le dosage de l'allylsénévol dans la moutarde noire et le supplément du Codex de 1908; D. RAQUET (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **22**, p. 92-93, 8.1920). — L'allylsénévol est libéré de son glucoside en digestion alcoolique faible d'une façon plus constante qu'en macération aqueuse. En outre, le mél. de NO^3Ag ammoniacal et sénevol réagit complètement en 1 heure au B.-M. Ces modifications permettent de porter à 0,90 le chiffre de 0,70 0/0 de limite minima pour la teneur en essence de la farine de moutarde. R. FABRE.

Sur le résidu insoluble cellulosique; J. VANDEVELDE (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, t. **29**, p. 258-284; 8-9.1920). — Dans ce mémoire, qu'il est impossible de résumer, l'auteur passe

en revue les divers travaux sur la composition de la membrane cellulaire, l'action des réactifs, les méthodes de dosage. En utilisant la méthode de Henneberg et Stohmann (*Zeitschr. angew. Chemie*, 1910, t. 23, p. 1541-1546; *Zeit. Unters*, 1911, t. 21, p. 622), il a fait quelques essais, surtout pour établir les variations que produisent des modifications de traitement (quantité de substances mises en œuvre, temps de chauffe, modifications dans l'ordre, dans la concentration des réactifs, etc.). Il arrive aux conclusions suivantes : La méthode de Henneberg et Stohmann n'est pas à l'abri de toute critique, mais est suffisamment exacte pour des dosages approchés. Les modifications de durée de concentration des réactifs n'amènent pas de divergences appréciables. H. COUSIN.

Sur l'indolurie normale pathologique; **A. LABAT** (*Bull. Soc. de Ph. Bordeaux*, t. 58, p. 183-196; 3.1920). — En faisant usage de la réaction de Legal pour la recherche des corps acétoniques dans une urine, l'auteur a pu caractériser l'indol avec netteté; cette urine renfermait de l'indol en quantité assez considérable 0gr,130 à 0gr,150 par litre. Ce corps n'ayant pas jusqu'ici été signalé dans ces conditions, M. Labat eut l'idée de rechercher l'indol dans des urines normales. Il faut opérer sur un vol. assez considérable d'urine et immédiatement après émission de l'urine; au bout de quelque temps en effet une urine pour laquelle la réaction était négative, peut indiquer la présence de l'indol formé, soit par décomposition d'acide indolcarbonique, soit par suite de fermentations. Dans le cas où le foie fonctionne mal des doses très notables d'indol peuvent être éliminées. La recherche dans l'urine peut se faire soit par la réaction de Legal-Denigès ou mieux à l'aide du procédé donné par Porcher pour la recherche de l'indol dans les cultures microbiennes. H. COUSIN.

Résistance des tissus aux intempéries et aux rayons ultraviolets; **L. VIGNON** (*C. R.*, t. 170, p. 1322; 5.1920). — Les tissus d'origine animale (soie) résistent mieux que ceux d'origine végétale (lin) à ces agents, la mol. albuminoïde semblant mieux résister à l'hydrolyse que la mol. cellulosique. R. FABRE.

Les vins d'Alsace-Lorraine; **G. FILAUDEAU** et **L. RIEDER** (*Ann. fals. et fr.*, t. 13, p. 136-146; 139-140; 1920). — Dans cet article, les auteurs donnent de nombreux renseignements sur la nature, la composition, la production et la fabrication des vins

d'Alsace-Lorraine. La production des vins blancs prédomine dans toute l'Alsace ; en Lorraine par contre, on récolte surtout des vins rouges. Dans les années de complète maturité du raisin, le vignoble alsacien peut produire des vins blancs de choix qui, par l'ensemble de leurs qualités, peuvent facilement se substituer aux vins fins de la Moselle allemande et aux vins du Rhin. Les vins rouges de la Moselle sont excellents et certains crus jouissent à bon droit d'une grande renommée. H. COUSIN.

Observations sur la valeur du procédé officiel de conservation du lait au moyen du bichromate de potassium; L. MAGNIER DE LA SOURCE (*Ann. chim. anal. et chim. appl.* (2), t. 2, p. 242-245 ; 8.1920). — La méthode officielle de conservation des laits destinés aux expertises, par addition de 1 00/0 de bichromate de potassium sous forme de comprimé, est sans inconvénient si l'analyse doit être différée de plusieurs jours, une semaine au plus. Il n'en est plus de même si l'examen du lait n'est effectué que plusieurs semaines, quelquefois plusieurs mois après le prélèvement. Malgré addition de l'antiseptique, le lait subit généralement des altérations qui influent d'une façon notable sur le poids de l'extrait sec et du lactose. D'après l'auteur, il y aurait lieu de conserver les échantillons dans une glacière et tout lait non réclamé dans un délai de 60 jours serait détruit, sauf dans le cas où le magistrat instructeur donnerait l'ordre de le conserver.

H. COUSIN.

Les laits de la ville de Montpellier; P. DEFRANCE (*Ann. fals. et fr.*, t. **13**, p. 146-150; 139-140 ; 1920). — Des analyses faites en 1908 par M. Defrance et portant sur 70 échantillons de lait de provenance authentique, il résulte que, à cette époque, les laits avaient une composition moyenne plus élevée que celle donnée par M. Hugues pour des laits examinés en 1917. (Voir (*Ann. fals. et fr.* N^os Sept. à Déc. 1919). H. COUSIN.

Toxicité des coques de cacao dans l'alimentation des chevaux et du bétail; F. ROTHÉA (*Bull. Sc. Pharm.*, t. **27**, 355-356; 7.1920). — Dans des coques de cacao utilisées pour l'alimentation des chevaux et qui avaient donné lieu à des accidents, l'auteur a constaté la présence de 1 0/0 de théobromine. Les coques traitées et privées d'alcaloïdes n'ont qu'une faible valeur alimentaire, mais peuvent cependant être utilisées comme support dans les fourrages mélassés, surtout à l'état de mélange. H. COUSIN.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 NOVEMBRE 1920.

Présidence de M. G. BERTRAND, *président.*

Est nommé membre résidant :

M. René MONIMART, docteur en pharmacie, 23, rue du Grand-Cerf, à Meaux.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Louis-Mario-Ambroise GUILLEMIN, pharmacien de 1re classe, 41, rue d'Assas, à Paris, présenté par MM. BRISSEMORET et TIFFENEAU.

M. Ernest-Marie-André AUBRY, docteur en pharmacie, 18, route de Verrières, à Massy, présenté par MM. BOUGAULT et MARQUIS.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Pierre-Marie-Camille HOUILLON, ingénieur-chimiste à la Société anonyme des pipes Ropp, à Baume-les-Dames (Doubs), présenté par M. et Mme MARTINET.

M. S. HORSCH, chef des travaux de chimie analytique à l'Université technique, 7, rue Notara, à Athènes, présenté par MM. VOURNASOS et FOURNEAU.

M. Leslie H. LAMPITT, D. Sc., F. I. C., Head of Research Dept., J. Lyons et Ge Ld., Cadby Hall, Kensington, W. 14, Londres (Angleterre), présenté par MM. G. BERTRAND et FOURNEAU.

M. Jean LICHTENBERGER, ingénieur-chimiste de la maison Lambiotte à Prémery (Nièvre), présenté par MM. NŒLTING et COURTOT.

M. Albert Parsons SACHS, chemical engineer, 1699 Clay Avenue à New-York City (U. S. A.), présenté par MM. FOURNEAU et MARQUIS.

M. FIORE, présenté par MM. G. BERTRAND et FOURNEAU.

M. Maurice HUYSBRECHTS, docteur ès sciences, professeur à

l'Université, 5, rue Chestret, à Liége, Belgique, présenté par MM. de CLERMONT et LETEUR.

M. RÉGERAT, pharmacien à Montmaroult (Allier), présenté par MM. BRETEAU et BRENANS.

M. Charles L. PARSONS, secrétaire de l'American chemical Society, présenté par MM. W. POPE et G. BERTRAND.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Manuel de Chimie analytique, t. I et II, de F. P. Treadwel, traduction de Marcel Boll. Editeur : Dunod.

Cours de Chimie, de Marcel Boll. Editeur : Dunod.

La Chimie à la portée de tous, de L. Hickisch. Editeur : Dunod.

Production industrielle synthétique des composés nitrés et de leurs dérivés, de Jean Escard. Editeur : Dunod.

Unification des noms des colorants les plus usuels, de P. Sisley.

Préparation et étude de l'isoamylcamphre et de quelques-uns de ses dérivés, de F. H. Martin.

Rôle du manganèse en agriculture, de Dimitri A. Olaru.

Annuaire 1920 de l'Association des anciens élèves de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles.

Organic Chemistry for medical, intermediate Science and pharmaceutical Students, de A. Killen Macbeth. Editeur : Longmans, Green and C°, London.

Recent advances in physical and inorganic chemistry, de Alfred W. Stewart. Editeur : Longmans, Green and C°, London.

Plantation Rubber and the testing of Rubber, de G. Stafford Whitby. Editeur : Longmans, Green and C°.

The manufacture of sugar from the cane and beet, de T. H. Heriot. Editeur : Longmans, Green and C°.

Margarine, de W. Clayton. Editeur : Longmans, Green and C°.

The Problems of the petroleum industry, de W. A. Hamor.

Ubungsbeispiele aus der unorganischen experimental chemie, de H. et W. Bietz. Editeur : W. Engelmann, Leipzig.

Cinq plis cachetés ont été déposés par la Société du Laboratoire-Usine, dont trois (n°s 280, 281, 282) à la date du 20 août 1920, un (n° 283) à la date du 16 octobre 1920 et un (n° 284) à la date du 27 octobre 1920.

Sur la demande des déposants, les plis cachetés suivants sont ouverts en séance :

Pli n° 251 déposé par M. PASCAL le 11 juin 1919. Il contient un

mémoire intitulé : *Etude des mélanges binaires et ternaires rencontrés dans la fabrication synthétique de l'acide acétique.*

Plis nos 162 et 163 déposés par M. Brochet le 22 mai 1914. Le premier contient un mémoire intitulé : *Préparation de métaux hydrogénants actifs;* le second, un mémoire intitulé : *Procédé pour la préparation de métaux hydrogénants actifs en milieu liquide.*

Communications

M. le Président informe la Société du décès d'Armand Gautier, survenu pendant les vacances, et donne lecture des paroles suivantes qu'il a prononcées sur la tombe de l'illustre savant :

La Société chimique de France vient de perdre en la personne d'Armand Gantier, non seulement un de ses membres les plus illustres, mais aussi un de ses membres les plus anciens et les plus actifs.

Armand Gautier était entré à la Société chimique en 1863. Il n'avait alors que 26 ans et préparait son examen de licence; mais il avait déjà l'utile satisfaction de fréquenter une pléiade de chimistes, parmi lesquels Dumas, Pasteur, Thénard, Sainte-Claire Deville, Berthelot, Würtz, Friedel, Grimaux, Schützenberger, dont les noms allaient jeter un si vif éclat sur la Science française et à côté desquels le sien devait plus tard se ranger.

Ainsi influencé, voire même soutenu, Armand Gautier ne tarda pas à se faire connaître par un travail de premier ordre sur les carbylamines, substances organiques dont la fonction, alors inconnue et voisine des nitriles, fut créée par lui de toutes pièces.

Ce n'est ni le lieu, ni le moment, d'analyser l'énorme labeur scientifique auquel Armand Gautier s'est livré depuis ce brillant début. A la fois chimiste, médecin et, dans une certaine mesure, agronome, Armand Gautier s'est intéressé aux domaines les plus variés et les plus importants de la chimie pure et de la chimie appliquée; il s'est attaqué alternativement et presque toujours avec un rare succès à des problèmes de chimie générale, de géophysique, de toxicologie, d'analyse, d'œnologie, etc., mais par dessus tout à des problèmes de chimie biologique et de chimie médicale. Chacun de nous a présentes à l'esprit ses remarquables recherches sur les substances protéiques, sur les alcaloïdes d'origine animale ou bactériennes, sur les venins et les ferments digestifs, sur la chlorophylle, sur la présence et le rôle de l'iode, de l'arsenic, du fluor dans l'organisme.

Aussi, jouissait-il d'une notoriété et d'un prestige considérables. A trois reprises, en 1876, en 1891 et en 1906, il fut appelé par de nombreux suffrages à présider les séances et les travaux de la Société chimique de France, et, lorsqu'on 1907, cette Société célébra le 50e anniversaire de sa fondation, les membres du Conseil lui confièrent, en toute confiance et à l'unanimité, la mission d'exposer dans un historique, qui fut à la fois magistral et glorieux, l'apport de ses collègues, disparus ou vivants, au développement de la Chimie française.

Doué d'une imagination ardente et d'une activité prodigieuse, l'illustre savant qui disparait aujourd'hui, nous laisse, avec un riche héritage de découvertes et d'idées, le noble exemple du bon travailleur et du bon soldat, qui, sans souci des peines et des difficultés, utilisent jusqu'à leurs dernières forces et ne trouvent de repos que dans le devoir accompli.

En mon nom, au nom de tous les membres de la Société chimique de France, je salue sa dépouille et j'adresse à sa mémoire l'hommage de notre profonde et respectueuse admiration.

M. le Président fait part à la Société des nominations ou promotions suivantes de nos collègues dans l'ordre de la Légion d'honneur :

Chevaliers. — MM. Blaise, professeur adjoint à la Sorbonne; Boudouard, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers; Copaux, professeur à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles; Florentin, chef de service au Laboratoire municipal; Granger, professeur à la Manufacture de Sèvres; Lagatu, professeur à l'Ecole nationale d'agriculture de Montpellier; Nicolas, professeur à l'Ecole nationale vétérinaire d'Alfort; Vèzes, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Officiers. — MM. Cellerier, directeur du Laboratoire des essais au Conservatoire des Arts et Métiers; Colson, professeur à l'Ecole Polytechnique; de Gramont, membre de l'Institut; Perrin, professeur à la Sorbonne.

Commandeurs. — MM. Moureu, membre de l'Institut, professeur au Collège de France; Chabrié, professeur à la Sorbonne, directeur de l'Institut de chimie appliquée.

M. Tiffeneau informe la Société du décès de M. Félix Pisani, mort le 7 novembre dernier, dans son domicile de la rue Furstenberg où, depuis plus de cinquante ans, il dirigeait un

laboratoire de chimie considéré comme l'un des plus réputés parmi les laboratoires privés de la capitale.

Bien qu'il n'ait jamais été membre de la Société chimique, Pisani appartient à l'histoire de la Chimie, et nous avons le devoir de saluer en lui le doyen des chimistes français.

Félix Pisani de Serres est né à Constantinople le 28 avril 1831; son père, d'origine vénitienne, appartenait à la diplomatie russe; sa mère était fille du chimiste français Félix de Serres, qui professa la chimie à Clermont-Ferrand, et qui s'associa à ses illustres contemporains Fourcroy et Vauquelin pour fonder une fabrique de produits chimiques dont Charles, puis Augustin Quesneville, prirent plus tard la direction.

Pisani entra en 1854 dans le laboratoire de Gerhardt à l'Ecole de Chimie pratique de la rue Monsieur-le-Prince; il y étudia l'action du chlore sur l'acide benzoïque, ainsi que l'action de la baryte sur l'anhydride benzoïque (formation de benzophénone). Quand Gerhardt fut nommé professeur à Strasbourg, son Ecole de chimie pratique passa d'abord entre les mains d'Emile Kopp, puis dans celles de Pisani.

Ce fut lors de la construction des nouveaux bâtiments de la Faculté de médecine que Pisani fonda son laboratoire de la rue Furstenberg. Il s'y occupa surtout d'analyse chimique et de minéralogie. C'est dans ce laboratoire que se réunissaient, avant les séances de l'Institut, les principaux minéralogistes de Paris. Pisani fut ainsi amené à fonder la Société de Minéralogie.

La plupart de ses nombreuses notes et mémoires ont trait à des questions de chimie analytique et de minéralogie.

Son œuvre didactique comprend : un *Traité de minéralogie* (1875) et un *Traité d'analyse* (1888).

M. Haller informe la Société de la mort de notre collègue E. Charon, maitre de conférences adjoint, chef des travaux du laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne, et prend la parole en ces termes :

J'ai le regret de rappeler qu'au cours des vacances, la Société a également perdu un de ses membres les plus fidèles en la personne de M. Charon, chef des travaux du laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Paris.

Né à Dourdan (Seine-et-Oise), le 17 mai 1868, notre regretté collègue a, comme beaucoup de chimistes, débuté dans la pharmacie. Interne des hôpitaux, pharmacien de 1re classe, plusieurs fois lauréat de la Faculté de Pharmacie et de l'Internat des hôpitaux,

docteur ès sciences physiques, M. Charon, après avoir été préparateur à l'Ecole de Pharmacie et avoir rempli gratuitement les fonctions de chef des travaux à l'Ecole des Hautes-Etudes de la Sorbonne, a été définitivement attaché à ce titre au Laboratoire de Chimie organique en 1901.

Les premiers travaux de M. Charon ont porté sur un sujet délicat entre tous, sur l'aldéhyde crotonique, dont il a étudié et précisé avec beaucoup de soin le mode de préparation d'abord et les multiples transformations qu'elle subit sous l'influence des agents les plus divers. Les nombreux dérivés qu'il a obtenus avec cette aldéhyde, les observations judicieuses qu'il a faites au cours de leur préparation, les conséquences qu'il a su en tirer font de ce travail un modèle à donner aux jeunes chimistes qui désirent se livrer aux recherches de chimie organique.

Sa synthèse de l'acide sorbique, ses découvertes relatives à l'influence des doubles liaisons sur la fonction méthylénique qui se trouve au voisinage d'un groupement négatif, ses études concernant les transpositions moléculaires fort intéressantes et inattendues que subissent certaines combinaisons non saturées, les différences curieuses qu'il a constatées entre la manière d'être de quelques chlorhydrines et iodhydrines vis-à-vis des oxydes, ses études, en commun avec M. Dugoujon sur le chlorure de cinnamylidène et de propargylidène, etc, etc... montrent que M. Charon n'a pas seulement été un esprit sagace, doublé d'un expérimentateur habile, mais qu'il savait tirer parti des réactions découvertes et qu'il en saisissait la portée générale et philosophique.

Ses aptitudes à l'enseignement se sont révélées dans une série de conférences qu'il a faites sur des sujets variés, d'abord sous la direction de son maître Friedel, et aussi dans un cours libre, qu'il fit bénévolement à la Faculté pendant plusieurs années, sur des chapitres regardés parmi les plus difficiles et les plus délicats de la Chimie organique. Dans son enseignement oral, il sut mettre le même esprit de méthode et de riguenr qu'il mettait dans ses recherches personnelles.

M. Charon était un laborieux, s'ingéniant à mener de front ses recherches, son enseignement, sa tâche d'inspecteur des Etablissements classés et celle de pharmacien de l'Asile de Charenton. Les événements lui ont imposé un surcroît de travail auquel, par devoir patriotique, il n'a pas voulu se soustraire, mais qui a dépassé ses forces. Nous ne saurions, personnellement, oublier que, pendant deux ans, il a assuré l'enseignement de la chimie organique à la Sorbonne avec un inlassable dévouement.

Que Madame Charon et sa fille veuillent bien accepter l'hommage de nos regrets et de notre respectueuse sympathie.

M. Moureu fait hommage à la Société de son livre récent : *La Chimie et la guerre. Science et avenir.*

Sur quelques nitriles à fonction mixte du groupe propionique.

M. Moureu expose les recherches qu'il a faites, en commun avec M. Brown, sur les nitriles β-oxypropionique CH^2OH-CH^2-CN, acrylique $CH^2=CH-CN$, α-β-dibromopropionique $CH^2Br-CHBr-CN$, β-bromopropionique CH^2Br-CH^2-CN et α-bromopropionique $CH^3-CHBr-CN$.

Les deux derniers de ces nitriles n'avaient pas encore été décrits. Le nitrile β-bromopropionique a été préparé en fixant HBr sur le nitrile acrylique, il est liquide: $Eb_{25} = 92°$, $D^0_4 = 1,6452$, $D^{20}_4 = 1,6152$, $n^{20}_D = 1,4770$, d'où $RM = 23,44$ (calc. 23,69).

Le nitrile α-bromopropionique a été obtenu en déshydratant l'amide correspondante, il est liquide : $Eb_{24} = 59°$, $D^0_4 = 1,5808$, $D^{20}_4 = 1,5505$, $n^{20}_D = 1,4585$, d'où $R.M = 23,61$ (calc. 23,69).

Sur l'oxydation catalytique des alcools par l'oxygène sous pression réduite.

MM. Moureu et Mignonac, poursuivant l'étude de la déshydrogénation des alcools par oxydation catalytique, indiquent une nouvelle technique qui consiste à traiter les alcools par l'oxygène sous pression réduite. La vapeur de l'alcool est dirigée, en même temps qu'un courant d'oxygène sous une pression de 20 à 40 mm., sur une masse catalytique, identique à celle qui a été mise en œuvre dans la technique précédemment décrite (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **27**, p. 252), et disposée de la même manière. Cette masse ayant été au préalable portée à une température de 230° à 300°, l'oxydation a lieu immédiatement, avec élévation de température, que l'on maintient dans les limites convenables par un chauffage extérieur. Il est avantageux, comme dans le cas de l'oxydation par l'air, d'opérer en présence d'un excès de vapeur d'alcool. La quantité d'oxygène mise en œuvre est généralement inférieure de 10 à 20 0/0 à la quantité théorique.

On a traité, suivant cette technique, les alcools : benzylique, cinnamique, caprylique secondaire, dodécylique (R^1 en aldéhyde ou cétone 70 à 80 0/0 de l'alcool transformée). De même, le géraniol a conduit sans décomposition sensible au citral.

Règles des trois températures.

M. Maurice Prud'homme a trouvé qu'il existe deux relations simples entre les températures absolues, critique T_c, d'ébullition T_1 (sous la pression de 1 atm.) et de fusion T_c :

1° $$\frac{T_c}{T_1 + T_f} = C$$

C est une constante pour les groupes d'éléments O et VII, les familles de corps semblables ou analogues, hydracides, dérivés halogénés des hydrocarbures (méthane, éthane, benzène), chlorures des métaux du groupe IV, chlorures des métalloïdes du groupe V, alcools, éthers, acides organiques, nitriles, etc.

La valeur de C varie peu d'une série de corps à l'autre, et ne diffère de l'unité que de quelques centièmes. Pour certains corps, H^2O, PH^3, CH^3Br, C^6H^5Cl, $CO(CH^3)^2$, C est égal à l'unité et alors $T_c = T_1 + T_f$. La température critique absolue est égale à la somme des températures absolues d'ébullition et de fusion.

2° $$\frac{T_f(T_c - T_f)}{T_1(T_c - T_1)} = C'$$

C' est une constante comme C pour les mêmes séries de corps. Les valeurs de C' et C diffèrent très peu entre elles : dans certains cas, il y a identité entre C' et C, et en particulier quand $C' = 1$, car alors $T_c = T_1 + T_f$.

Ces deux règles permettent de calculer la température critique des métaux avec une approximation suffisante.

A propos de la phénylglycérine.

M. Callagher décrit la préparation de l'éther triacétique de la phénylglycérine :

$$C^6H^3{=}CH(O.OC.CH^3).CH(O.OC.CH^3).CH^2.O.OC.CH^3$$

par l'action d'acétate d'argent sur l'éther tribromhydrique. Ce composé est obtenu lui-même par action du brome sur l'alcool α-phénylallylique ou son éther bromhydrique, que l'auteur a obtenu à l'état de pureté. Ces recherches seront poursuivies en vue de l'obtention de la phénylglycérine.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 103. — Préparation de métaux hydrogénants actifs(1); par M. A. BROCHET.

(22.5.1914)

J'ai été amené à constater que les métaux plus ou moins purs obtenus par la calcination de leurs sels organiques, notamment les oxalates et les formiates, constituent des catalyseurs hydrogénants remarquables et au moins aussi actifs que ceux obtenus par réduction de l'oxyde suivant la méthode classique de MM. Sabatier et Senderens.

Dans le cas du formiate de nickel, par exemple, la décomposition se fait suivant l'équation théorique suivante :

$$(1) \qquad (HCO^2)^2Ni = \underset{4\ \text{vol.}}{2CO^2} + \underset{2\ \text{vol.}}{H^2} + Ni \ ;$$

mais on constate :

1° Que la proportion de l'hydrogène est un peu plus élevée, c'est-à-dire que le volume de ce gaz est égal à plus du tiers du volume des gaz dégagés;

2° Que l'anhydride carbonique est mélangé d'oxyde de carbone correspondant nécessairement à un volume égal de gaz carbonique.

L'excès d'hydrogène peut tenir à deux causes, soit à l'action de l'eau contenue dans le sel (cristallisation ou constitution) qui ne se dégage qu'au moment de sa destruction, soit à l'absorption d'une certaine quantité de gaz carbonique par le nickel. J'ai pu constater ce dernier fait d'une façon très nette en faisant passer du gaz carbonique sur du nickel préparé par réduction de l'oxyde. Le catalyseur ainsi obtenu, tout en étant pyrophorique à chaud, a perdu la propriété d'être spontanément pyrophorique à froid comme l'a indiqué E. Kayser.

Probablement ces deux réactions secondaires se passent-elles d'une façon simultanée.

L'action de l'eau sur le nickel donne, à côté d'hydrogène, une certaine quantité d'oxydes inférieurs du nickel. Cette réaction est d'ailleurs insignifiante si l'on opère à basse température.

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 162, déposé le 22 mai 1914.

La présence d'oxyde de carbone correspond également à la formation de ces mêmes produits. A ces oxydes inférieurs et à d'autres impuretés : carbures, hydrures, sels alcalins, etc., sont probablement dues les propriétés catalysantes du nickel.

Les remarques précédentes faites au sujet du formiate s'appliquent également au cas de l'oxalate :

$$(CO^2)^2Ni = Ni + 2CO^2 \qquad (2)$$

Ici, il n'y a pas de dégagement d'hydrogène, mais les gaz renferment encore, à côté de l'anhydride carbonique, une certaine quantité d'oxyde de carbone. La présence de l'hydrogène parmi les gaz dégagés ne peut tenir qu'à l'action de l'eau sur le métal. La proportion en est insignifiante ou même nulle si l'on opère la décomposition à basse température.

La décomposition du formiate de nickel commence au-dessous de 200°, elle devient active entre 200° et 250° et tumulteuse vers 270°. Elle peut être effectuée, sans inconvénient, même au delà de 400° et le métal peut être chauffé à cette température pendant un temps assez long sans perdre de son activité.

La décomposition de l'oxalate commence au-dessous de 320°, elle devient très active entre 320° et 380°.

La décomposition des autres sels nécessite une température plus élevée.

Le nickel actif, obtenu comme il vient d'être dit, n'est pas spontanément pyrophorique, à froid, au contact de l'air, mais si l'on porte un point de la masse à l'incandescence, celle-ci gagne de proche en proche la totalité du métal qui se trouve transformé en oxyde.

Le cobalt, le fer, etc., se comportent dans toutes ces opérations comme le nickel. En ce qui concerne particulièrement le fer, on sait que ce métal est un mauvais catalyseur hydrogénant. Cette propriété pouvait être attribuée à la nécessité d'effectuer la réduction de l'oxyde de fer à température élevée. Il y avait donc lieu d'espérer que la masse obtenue par calcination modérée de l'oxalate et surtout du formiate, qui exigent pour leur décomposition une température plus basse que celle de réduction de l'oxyde, serait un catalyseur hydrogénant très actif.

Il n'en est rien. On est donc en droit d'admettre que les faibles propriétés hydrogénantes du fer doivent être dues, non à la façon de préparer la masse catalytique, mais à la nature même du métal.

N° 104. — Procédé pour la préparation de métaux hydrogénants actifs, en milieu liquide (1); par M. A. BROCHET.

(22.5.1914).

Les recherches d'Ipatief ont établi que pour faire l'hydrogénation catalytique des liquides en présence de nickel, à température et sous pression élevées, il n'était pas nécessaire de partir de nickel préalablement préparé, mais qu'il suffisait de mettre de l'oxyde de nickel dans l'appareil. Ipatief fait même la remarque que l'on obtient ainsi des résultats meilleurs qu'avec le nickel. Ce fait est confirmé, en ce qui concerne les huiles, par Bedford et Williams (Brevet français 436.295) qui ont établi que l'action catalytique était due à un sous-oxyde (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. 87, p. 425; 1913).

Wimmer et Higgins (Brevet français 441.097 et 454.501) remplacent l'oxyde de Bedford et Williams par un sel organique de nickel tel que le formiate, l'acétate, le lactate, etc....

J'ai été amené à constater que les métaux plus ou moins purs, obtenus par calcination modérée à l'abri de l'air de leurs sels organiques et principalement des oxalates et formiates, constituaient des catalyseurs hydrogénants remarquables.

La calcination peut se faire, soit à sec, soit en présence d'un liquide. Dans le cas du formiate de nickel, par exemple, il y a dégagement d'hydrogène et d'anhydride carbonique :

$$(HCO^2)^2Ni = H^2 + 2CO^2 + Ni$$

Au moment de la décomposition et lorsqu'on opère au sein d'un liquide pouvant fixer l'hydrogène, celui-ci, étant en contact immédiat avec le nickel mis en liberté par la réaction, se trouve dans les meilleures conditions pour être fixé. C'est ce que l'on observe.

Les gaz qui se dégagent, sont en effet plus pauvres en hydrogène que ne l'indique la réaction ci-dessus, tandis que l'on observe, au contraire, qu'ils sont plus riches que ne l'indique la réaction si l'on effectue la calcination à sec. Un autre point facile à vérifier est que les gaz renferment de l'oxyde de carbone. A celui-ci correspond évidemment la formation de sous-oxydes auxquels il semble que le produit impur connu sous le nom de *Nickel réduit*, ou mieux de *Nickel actif*, doit ses propriétés catalytiques.

Les remarques précédentes s'observent facilement lorsqu'on

(1) Ce mémoire constituait le pli cacheté n° 163, déposé le 22 mai 1914.

étudie la décomposition du formiate de nickel en présence de différents liquides : naphtols, nitronaphtaline, corps gras, etc.

Lorsqu'on chauffe de l'huile de coton, par exemple, avec du formiate de nickel, on constate, en élevant progressivement la température, d'abord un dégagement de vapeur d'eau, puis un dégagement d'hydrogène et de gaz carbonique auxquels vient s'ajouter de l'oxyde de carbone.

La quantité d'hydrogène est bien inférieure à la moitié de la somme gaz carbonique et oxyde de carbone, proportion qui correspond à l'équation théorique de décomposition du formiate.

L'opération peut se faire en mettant dans l'huile une forte quantité de formiate de nickel et l'on obtient ainsi un catalyseur concentré que l'on peut ensuite diluer dans l'huile que l'on désire soumettre à l'hydrogénation.

La décomposition commence au-dessous de 200°, elle devient rapide entre 200° et 250° et tumultueuse au-dessus de 250°. On est limité comme température supérieure par la décomposition de l'huile ou, s'il s'agit de produits autres que les corps gras, par le point d'ébullition du liquide. Encore, dans ce dernier cas, peut-on opérer sous pression, en munissant l'appareil d'une soupape pour le dégagement des gaz. Cette soupape communique naturellement avec un réfrigérant permettant de recueillir les vapeurs entraînées.

Il y avait lieu de se demander si la formation du catalyseur résulte bien du simple chauffage du mélange ou si l'hydrogène est nécessaire à sa formation. La première de ces deux hypothèses parait évidonte à priori. En effet, non seulement il n'y a pas besoin d'hydrogène, mais il s'en dégage dans l'opération, d'autre part, une certaine quantité se trouve fixée par l'huile, qui, par simple chauffage avec du formiate de nickel, voit son indice d'iode diminuer considérablement.

L'expérience suivante vient confirmer cette façon de voir d'une manière très nette. Si on mélange 200 gr. d'huile de coton avec 50 gr. de formiate de nickel et que l'on chaufle lentement en présence d'hydrogène sous la pression de 15 kgr. p. cm², on constate, en faisant des prises correspondant aux températures de 100°, 125°, 150°, que l'indice d'iode reste invariable, il n'y a aucune fixation d'hydrogène et la pression s'élève peu à peu au fur et à mesure de l'élévation de la température. L'appareil est constamment agité pendant l'opération qui dure presque une journée entière. En arrivant à 160°-170° on constate une élévation anormale de la pression qui atteint 29 kgr. p. cm². (L'appareil ayant été chargé à 15 kgr. p. cm² à 150°.) Cette augmentation de pression est

due à un dégagement d'eau, d'hydrogène et de gaz carbonique. Une prise d'échantillon de l'huile permet de constater que l'indice d'iode n'a pas varié et que l'hydrogénation est encore nulle par conséquent.

Le liquide est alors sorti de l'appareil, placé dans un ballon et chauffé au bain d'huile. Un abondant dégagement gazeux se produit et en chauffant progressivement jusque vers 250°-270° on arrive à faire dégager une douzaine de litres d'un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone tenant en plus environ 10 0/0 d'hydrogène. Par refroidissement ce liquide se prend en masse, l'indice d'iode est tombé de 106 à 70.

Le produit est à nouveau placé dans l'autoclave et additionné de 150 gr. d'huile neuve. L'appareil chargé d'hydrogène à 15 kgr. p. cm² est soumis à l'hydrogénation en chauffant progressivement.

On constate que l'hydrogène s'absorbe aux environs de 100° et l'huile est rapidement saturée, son indice d'iode est devenu sensiblement nul (exactement 1,5) et le point de fusion de ses acides gras s'est élevé à 61°.

Cette expérience montre donc d'une façon indiscutable :

1° Que l'huile de coton, chauffée en présence de formiate de nickel et d'hydrogène ne donne rigoureusement rien au-dessous de 150°. Il n'y a ni décomposition du formiate, ni hydrogénation de l'huile. De plus le formiate de nickel n'est pas réduit par l'hydrogène dans ces conditions.

2° A partir de 160° et jusqu'à 270° il y a décomposition du formiate et hydrogénation partielle de l'huile, sous la pression atmosphérique et hors de la présence de l'hydrogène ou d'un réducteur apporté de l'extérieur.

3° La masse provenant de la décomposition du formiate agit alors comme catalyseur très actif et permet d'hydrogéner l'huile aux environs de 100°.

N° 105. — Sur quelques nitriles à fonction mixte du groupe propionique; par MM. Charles MOUREU et Ralph L. BROWN.

(12.11.1920)

Nos études chimiques de guerre nous ont conduits à nous occuper, entre autres, des composés suivants :

Nitrile β-oxypropionique (cyanhydrine du glycol)..	$CH^2OH.CH^2.CN$
— acrylique.....	$CH^2=CH.CN$
— α.β-dibromopropionique.....	$CH^2Br.CHBr.CN$
— β-bromopropionique.....	$CH^2Br.CH^2.CN$
— α-bromopropionique.....	$CH^3.CHBr.CN$

A notre connaissance, les deux derniers n'avaient pas encore été préparés. Les ayant obtenus à l'état très pur, nous en avons déterminé quelques constantes physiques et établi la constitution.

Les trois autres avaient déjà été décrits. Comme il nous en fallait des quantités relativement importantes, nous avons étudié avec grand soin leur préparation. En outre, nous avons profité de ce que nos produits étaient très purs pour réviser quelques constantes ou en déterminer de nouvelles.

Nitrile β-oxypropionique $CH^2OH.CH^2.CN$.

Ce composé a été préparé à partir de la monochlorhydrine du glycol $CH^2Cl.CH^2OH$, suivant la méthode de l'un de nous (1), avec les modifications qu'y ont apportées Jacobs et Heilberger (2). Nous avons obtenu le rendement (71 0/0) indiqué par les deux derniers auteurs. Dans quelques opérations, nous avons substitué au cyanure de potassium le cyanure de sodium, celui-ci étant, en outre, utilisé à une plus forte concentration. Les proportions employées étaient les suivantes ; 96 gr. de monochlorhydrine dissoute dans 460 cc d'alcool absolu, 63 gr. de cyanure de sodium dissous dans 80 cc. d'eau. Dans ces conditions nous avons obtenu, avec un rendement de 86 0/0, le nitrile β-oxypropionique bouillant à 110° sous 15 mm., point d'ébullition fixé antérieurement par Jacobs et Heilberger.

Rectification de la monochlorhydrine du glycol. — Ce corps est le point de départ de la préparation du nitrile β-oxypropionique : $CH^2OH.CH^2.CN$, du nitrile acrylique : $CH^2=CH.CN$, du nitrile β-bromopropionique : $CH^2Br.CH^2.CN$, et du nitrile α.β dibromopropionique : $CH^2Br.CHBr.CN$. Nous l'avons obtenu suffisamment pur, pour nos essais, en l'extrayant, au moyen de l'éther, d'une solution aqueuse industrielle contenant 20 0/0 de monochlorhydrine, préalablement saturée de carbonate ou de chlorure de sodium. Nous nous bornerons à donner, à titre d'exemple, le résumé de deux des opérations que nous avons effectuées.

a) 2 litres et demi de la solution aqueuse sont saturés de NaCl, et la solution, filtrée, est agitée avec 2 litres et demi d'éther, employés eu plusieurs fois. La liqueur éthérée ainsi obtenue est desséchée aussi bien que possible sur le carbonate de potasse, filtrée

(1) Ch. Moureu, *Ann. Chim. Phys.*, 1894, 7e série, t. 2, p. 191.
(2) *Am. chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 1465.

et concentrée par distillation. Le résidu est ensuite fractionné (sous la pression ordinaire). Voici les résultats du fractionnement :

Fraction.	Eb.	Poids.
I	105-125°	»
II	125-127	38gr
III	127-128,5	207
IV	128,5-130	97
V	résidu foncé	10-15cc

b) Le produit résultant du traitement de 2 litres de la solution aqueuse de monochlorhydrine par 3 litres d'éther, suivant la technique précédente, a fourni finalement les fractions suivantes :

Fraction.	Eb.	Poids.
I	105-125°	»
II	125-127	36gr
III	127-128	108
IV	128-130	38

Les deux portions *a* — I et *b* — I, desséchées de nouveau sur le carbonate de potasse et ensuite fractionnées, donnent 66gr,5 de produit bouillant entre 125 et 128°.

En résumé, partant de 4 litres et demi de solution aqueuse brute à 20 0/0 de monochlorhydrine, nous avons obtenu 690 gr. de monochlorhydrine d'une pureté suffisante pour nos préparations, ce produit bouillant entre 125° et 130°, alors que les auteurs indiquent 128-131° comme point d'ébullition du composé pur.

Nitrile acrylique : $CH^2=CH.CN$.

Ce composé, obtenu pour la première fois par l'un de nous (1), a été préparé par sa méthode, qui consiste à déshydrater le nitrile β-oxypropionique en le chauffant avec de l'anhydride phosphorique (2). Le mode opératoire suivi dans nos nombreuses préparations a été le suivant : On ajoute au mélange de 90 gr. de P^2O^5 et 90-100 gr. de sable sec, dans un ballon d'une capacité d'un demi-litre, 25 gr. de nitrile β-oxypropionique, bien desséché au préalable dans le vide sulfurique. Le ballon est immédiatement relié à un appareil à distiller sous pression réduite, disposé de telle façon que les produits de la distillation se condensent dans un récipient refroidi par

(1) Ch. Moureu, *Loc. cit.*

(2) Il convient de rappeler que le nitrile acrylique a été obtenu également par déshydratation de l'amide correspondante $CH^2=CH.CONH^2$ (Moureu, *loc. cit.*).

un mélange de glace et de sel. La déshydratation de la cyanhydrine commence dès son contact avec l'anhydride phosphorique, et elle produit un assez fort dégagement de chaleur. Le nitrile acrylique distille immédiatement en abondance. Quand la réaction est devenue calme, on plonge le ballon dans un bain d'huile préalablement porté à une température comprise entre 200 et 250°, et on commence alors seulement à réduire lentement la pression. Il est essentiel, en effet, que la pression diminue progressivement; un brusque abaissement de la pression provoquerait de nouveau un très vif dégagement de vapeurs de nitrile, qu'il serait difficile de condenser en totalité. Le nitrile passe rapidement, et la distillation est terminée en 20 ou 30 minutes. On obtient ainsi 9 gr. environ de nitrile brut (rendement théorique en nitrile pur : 19 gr.).

Le nitrile brut provenant de plusieurs préparations semblables à celle que nous venons de décrire est additionné d'une petite quantité de P^2O^5 et rectifié par distillation à la pression ordinaire. Une portion de 51gr,5 de nitrile brut a donné les fractions suivantes :

Fraction.	Eb.	Poids.
		gr
I.....	75-77°,5	15,1
II.....	77,5-79	24,1
III.....	79-90	10,0

Toutes les rectifications que nous avons effectuées nous ont conduits à des résultats analogues. La portion bouillant à 77,6-79° a été considérée comme produit pur. (Moureu a donné le point d'ébullition 78°). Les fractions bouillant à 75-77°,5 ont été employées pour la préparation du nitrile β-bromopropionique $CH^2Br.CH^2.CN$ et du nitrile α.β-dibromopropionique CH^2Br-CHBr-CN. La fraction possédant un point d'ébullition supérieur à 79° (fraction III) a été redistillée en présence d'un peu de P^2O^5; elle a fourni ainsi nn distillat qui bouillait à 78-80° et que nous avons employé pour la préparation des deux mêmes nitriles ci-dessus mentionnés.

Nitrile α.β-dibromopropionique : $CH^2Br.CHBr.CN$.

Ce corps a été préparé pour la première fois par l'un de nous (1) en fixant le brome sur le nitrile acrylique $CH^2=CH.CN$. Dans nos préparations, nous avons utilisé la même réaction. 25 gr. de nitrile acrylique ont été dissous dans 100 cc. de chloroforme sec,

(1) *Loc. cit.*

et dans cette solution nous avons introduit, par portions de 5 gouttes, une solution de 75 gr. de brome (quantité théorique) dans 250 cc. de chloroforme, en opérant d'abord à la lumière diffuse. La réaction est extrêmement lente dans ces conditions, puisqu'un dixième seulement de la quantité théorique de brome avait pu être fixé au bout de 48 heures. L'opération a été ensuite continuée à la lumière solaire, avec agitation continuelle et léger refroidissement, de façon à maintenir la température entre 20 et 25°. 7 heures plus tard, il ne restait plus à fixer qu'un dixième du brome total théorique. Cette dernière portion s'est combinée avec une extrême lenteur, et, après plusieurs heures, la décoloration complète de la solution n'a pu être obtenue, même après l'addition d'une petite quantité de nitrile acrylique (6 gouttes), ajoutée pour éviter la formation de dérivés de substitution auxquels un excès de brome pourrait éventuellement donner naissance. Après avoir chassé le chloroforme au bain-marie [à la fin sous pression réduite (100 mm.)], nous avons obtenu le nitrile α.β-dibromopropionique comme résidu (100 gr.), sous la forme d'un liquide dense, jaune foncé, irritant les muqueuses des yeux et du nez, Une portion de 76 gr. a donné les fractions suivantes :

Fraction.	Eb. (sous 21-22mm).	Poids.
I.....	105°	5gr
II.....,	105-108	65
III.....	108	6

Plusieurs rectifications de la fraction II nous ont fourni 35 gr. d'un liquide incolore, bouillant entièrement entre 106 et 107° sous 22 mm.; nous l'avons considéré comme produit pur. Même sous cette pression de 22 mm., il semble se produire une décomposition très faible au cours de la distillation. Moureu a indiqué 126-129° sous 55 mm. comme point d'ébullition de ce corps, qu'il a décrit comme se décomposant légèrement pendant la distillation. Nous donnons ci-après quelques constantes physiques déterminées sur la portion bouillant à 106-107° sous 22 mm.

$$D_4^0 = 2,174 ; \quad D_4^{20} = 2,140 ; \quad n_D^{20,2} = 1,5452 \text{ (1)} ;$$

d'où : $RM = 31.46$ (Calc. 31.56)

Nitrile β-bromopropionique : $CH^2Br.CH^2.CN$.

1. Nous avons préparé ce corps, auparavant inconnu, en fixant

(1) La différence entre les indices pour les raies F (λ = 486,1 μμ) et C (λ = 656,3 μμ) est $n_F - n_C = 0,01425$.

l'acide bromhydrique sur le nitrile acrylique. 5 gr. de ce dernier corps, contenus dans un petit ballon sec, ont été soumis à l'action d'un courant lent de gaz bromhydrique sec (2). Le gaz est absorbé instantanément. Après avoir fixé 7gr,45 de HBr (la théorie exige 7gr,63), nous avons arrêté l'opération. Le produit obtenu, légèrement jaune, distille sous 24 mm. à 91-92° en laissant un résidu insignifiant. Distillé une deuxième fois, il passe à point fixe (92° sous 25 mm.). Le distillat est incolore; nous l'avons considéré comme produit pur. Le rendement en est de 11gr,25. Cette préparation, que nous avons répétée plusieurs fois, nous a toujours donné les mêmes résultats.

Le nitrile β-bromopropionique est une huile incolore, assez mobile, n'irritant pas sensiblement les muqueuses, bouillant à 92° sous 25 mm.

$$D_4^0 = 1,6452; \quad D_4^{20} = 1,6152; \quad n_D^{20} = 1,1470;$$

d'où : $RM = 23.44$ (Calc. 23.69)

Analyse. — 1° Subst., 0gr,2140; AgBr, 0gr,2997; Br, 0gr,1275; Br 0/0, 59.60 (Calc. 59.66). — 2° Subst., 0gr,1872; AgBr, 0gr,2624; Br, 0gr,1116 (Calc. 0gr,1117).

2. *Fixation de la position du brome.* — 10 gr. de nitrile ont été chauffés à l'ébullition, à reflux, pendant 3 heures, avec 90 cc. d'une solution aqueuse de HBr (D = 1.5). Après refroidissement, on remarque un dépôt de bromure d'ammonium. Sans séparer ce dernier, nous avons dilué la solution avec un égal volume d'eau, et le liquide ainsi obtenu a été agité avec son propre volume d'éther, employé en plusieurs fois. De la solution éthérée, séparée par décantation, desséchée sur le sulfate de soude anhydre et filtrée, on chasse ensuite l'éther par distillation au bain-marie. Après refroidissement, le résidu est constitué par une masse de

(2) Il importe que l'extrémité inférieure du tube d'arrivée de l'acide bromhydrique ne plonge pas dans le nitrile. Si le tube touche le liquide, il se forme, en effet, un solide qui obture le tube. Même quand il no plonge pas, le tube se trouve quelquefois obstrué par des cristaux qui, dans ce cas, prennent naissance par l'action de l'acide bromhydrique sur les vapeurs émises par le nitrile. Ce solide, presque incolore, fond à 55-57°; il est extrêmement instable et, en présence de l'eau ou même de l'air humide, il se décompose en libérant des quantités abondantes d'acide bromhydrique. C'est vraisemblablement le bromhydrate du nitrile β-bromopropionique $CH^2Br.CH^2.CN.HBr$, analogue à celui du nitrile α-bromopropionique décrit par Engler (*Lieb. Ann.*, 1867, t. 142, p. 65) et par nous-mêmes dans le présent mémoire (voir plus loin). L'identification plus complète de ce nouveau composé et de ses produits de décomposition n'a pas été faite.

cristaux blancs. Ces cristaux, essorés au papier et desséchés dans le vide sulfurique, fondent à 61-62°. Le point de fusion de l'acide β-bromopropionique $CH^2Br.CH^2.CO^2H$ est 62°.

Ainsi, le corps que nous avons préparé, qui possède la composition d'un nitrile mono-bromopropionique, fournit de l'acide β-bromopropionique par hydratation.

La position de l'atome d'halogène se trouve par là même fixée, et il constitue, de toute évidence, le nitrile β-bromopropionique $CH^2Br.CH^2.CN$.

Nitrile α-bromopropionique $CH^3.CHBr.CN$.

A notre connaissance, le nitrile α-bromopropionique n'avait pas encore été préparé. Toutefois, Engler (*Ann. der Chemie*, p. 142, t. 65; 1867), a indiqué que la bromation du propionitrile donnait naissance à un corps auquel il a attribué la formule $CH^3CHBr.C.NHBr$. Nous avons aisément obtenu le dit nitrile en déshydratant l'amide correspondante.

Préparation de l'amide α-bromopropionique $CH^3.CHBr.CONH^2$. — Nous sommes partis de l'α-bromopropionate d'éthyle $CH^3.CHBr.CO^2C^2H^5$. Ayant effectué plusieurs préparations de l'amide, nous nous bornerons à décrire l'une de celles qui nous ont fourni le meilleur rendement.

Nous avons d'abord préparé une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque. A cet effet, le gaz ammoniac contenu dans deux volumes d'ammoniaque à 22° B, a été chassé par chauffage et recueilli dans trois volumes d'ammoniaque à 22° B, constamment refroidie par un mélange glace-sel. 150 cc. de la solution concentrée ainsi obtenue, ont été agités énergiquement avec 100 gr. d'éther bromé à la température ordinaire (20°). Au bout d'une heure et demie, des cristaux apparaissent dans le vase à réaction; leur masse s'accroît progressivement, et elle semble atteindre son maximum en une demi-heure. Le tout est alors refroidi à — 5°, la couche aqueuse supérieure décantée et la couche inférieure (mélange demi-solide d'amide et d'éther sel) rapidement séparée par filtration à la trompe. Les cristaux d'amide ainsi recueillis, essorés au papier et desséchés dans le vide sulfurique, pesaient 23gr,3 et fondaient à 121-122°. Le point de fusion indiqué par Mintz (1), pour un produit préparé par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le même éther, est 123°.

Le filtrat provenant de l'essorage des cristaux d'amide, consti-

(1) *D. ch. G.*, t. 30, p. 2312.

tué en majeure partie, outre l'eau, par de l'éther-sel inattaqué, a été remis en réaction avec la solution ammoniacale aqueuse décantée et l'agitation maintenue pendant une heure et demie. Comme précédemment, le mélange a été refroidi, mais cette fois jusqu'à —10°. Une deuxième récolte, recueillie comme la première, nous a fourni 12 gr. d'amide fondant à 128° (soit, au total, 35gr,3 d'amide, le poids théorique étant 84g,5; rendement : 41 0/0). Il ne reste finalement qu'une faible quantité d'éther-sel qui n'a pas réagi.

Préparation et propriétés du nitrile α-bromopropionique. — 1. — Plusieurs préparations du nitrile ont été exécutées d'après le procédé suivant : 50 gr. d'amide α-bromopropionique bien séchés sont intimement mélangés avec 60 gr. d'anhydride phosphorique dans un ballon de 500 cc. à col court. On relie ce dernier à un appareil à distillation sous pression réduite et on le plonge dans un bain d'huile chauffé à 250°. Aussitôt que l'amide entre en fusion, on réduit lentement la pression jusqu'à ce qu'elle atteigne 30 mm. Le nitrile distille rapidement, et toujours complètement en 30 minutes. Le rendement en nitrile, presque pur, varie entre 37 gr. et 39gr,5. Le produit brut est additionné d'une petite quantité d'anhydride phosphorique et ensuite rectifié. Le point d'ébullition est assez sensible aux variations même légères de la température du bain d'huile dans lequel plonge le ballon à distiller et à celles de la pression. La température du bain étant 80°, le nitrile distille à 59° sous 24 mm. C'est un liquide incolore, à odeur légèrement piquante :

$$D_4^0 = 1,5808; \quad D_4^{20} = 1,5505; \quad n_D^{20} = 1,4585 \text{ (1)};$$

d'où : $$RM = 23.61 \text{ (Calc. } 23.69)$$

Analyse. — 1° Subst., 0gr,3455; AgBr, 0gr,4860; Br 0/0, 59.86 (Calc. 59.66). — 2° Subst., 0gr,2569: AgBr, 0gr,3618; Br 0/0, 59.96.

2. — Le mode de génération, la composition et la réfraction moléculaire de notre nitrile ne laissent aucun doute sur sa nature, et ce composé est bien le nitrile α-bromopropionique. Les expériences suivantes, qui nous ont été suggérées par un travail d'Engler (2), sont une nouvelle confirmation de cette constitution.

(1) La différence entre les indices pour les raies F ($\lambda = 486,1$ μμ) et C ($\lambda = 656,3$ μμ) est $n_F - n_C = 0,00971$.

(2) *Lieb. Ann.*, 1667, t. 142, p. 65. — Dans son mémoire, l'auteur décrit le produit de la bromuration du propionitrile ($CH^3.CHBr.CN.HBr$, P. F. 64°). Il montre, en outre, que ce produit se décompose, au contact de l'eau, en donnant l'imide $\begin{matrix} CH^3.CHBr.CO \\ CH^3.CHBr.CO \end{matrix}\!\!>NH$ avec formation concomitante de bromure d'ammonium et d'acide bromhydrique.

Le nitrile est traité par le gaz HBr sec dans un petit tube sec à l'abri de toute trace d'humidité. Il est transformé ainsi en un solide blanc, fondant à 64-65°. Le point de fusion doit être déterminé immédiatement sur le produit contenu dans le tube même où s'est formé le bromhydrate. Dans l'air humide, en effet, le corps se décompose aussitôt avec dégagement de gaz bromhydrique.

Après fusion complète, le bromhydrate a été traité par l'eau. Il s'est d'abord transformé en un liquide huileux, qui s'est partiellement solidifié; en même temps, des cristaux blancs ont pris naissance dans la solution aqueuse surnageant la couche huileuse demi-solide. Après deux cristallisations dans l'alcool, tous les cristaux formés dans la couche aqueuse, ainsi que ceux de la couche huileuse, se présentent sous la forme d'aiguilles blanches, fondant à 148-149°. Ils constituent l'imide de l'acide α-bromopropionique. $\begin{matrix}CH^3CHBr.CO\\CH^3CHBr.CO\end{matrix}>NH$ décrit et analysé par Engler.

L'acide bromhydrique et le bromure d'ammonium ont été identifiés comme autres produits de décomposition du bromhydrate $CH^3.CHBr.CN.HBr$.

Remarque. — Il est intéressant de comparer les constantes physiques des deux nitriles monobromopropioniques :

	Ébull.	D^{20}.	n_D^{20}.	RM.
Nitrile α : $CH^3.CHBr.CN$....	59° sous 24^{mm}	1,5505	1,4585	23,61
Nitrile β : $CH^2Br.CH^2.CN$...	92° sous 25^{mm}	1,6152	1,4770	23.44

On remarquera la volatilité notablement plus grande du composé α, ainsi que sa densité et son indice de réfraction très sensiblement plus faibles (les réfractions moléculaires restant d'ailleurs pratiquement identiques). Ces écarts révèlent toute la différence de dynamique interne qui doit exister entre les molécules de ces deux substances, en apparence si voisines.

EXTRAITS DES TRAVAUX PUBLIÉS EN FRANÇAIS

L'action du phosphore, en voie d'oxydation, sur la plaque photographique et son pouvoir ionisant; W. P. JORISSEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 39, p. 429-435; 6.1920). — A la suite d'expé-

riences dans lesquelles le phosphore en voie d'oxydation, placé au voisinage de la plaque photographique, agissait ou non suivant qu'on laissait stagner l'air ambiant ou qu'on éliminait les brouillards formés autour du phosphore, Centnerszwer et Petrikaln ont conclu que ce sont les produits gazeux ou en suspension dans l'air qui agissent. Voir *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1912, t. 80, p. 235. L'auteur pense que cette conclusion n'est pas exacte, et qne l'agent qui provoque l'ionisation de l'air dans l'oxydation du phosphore est aussi celui qui agit sur la plaque photographique au travers du papier noir qui le recouvre. Il a construit un appareil, décrit au mémoire, dans lequel les produits gazeux ou les brouillards sont chassés par aspiration au moyen d'une trompe ou d'un ventilateur, et a constaté nettement, après 5 heures d'exposition, une action sur la plaque photographique; il compte continuer ces recherches en étudiant les phénomènes d'ionisation et d'action sur la plaque, en présence des produits qui empêchent la luminosité du phosphore. V. AUGER.

Le système ammoniaque-eau; **S. POSTMA** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 39. p. 515-537; 7.1920). — Etude thermique montrant l'existence de 2 composés : $2NH^3,H^2O$ F. —78°,8 et NH^3,H^2O F. —79°, l'eutectique du 1° avec NH^3 contient 81,4 0/0 NH^3 et F. —92°,5, celui du 2° avec le 1° contient 58,5 0/0 NH^3 et F. —86° enfin celui du 2° avec H^2O contient 34,7 0/0 NH^3 et F. —100°,3. Ces composés sont si dissociables que les courbes d'ébullition prises à la T de leur fusion, sous basse pression, indiquent à peine leur existence; les courbes d'ébull. prises sous 1 atm. et 0,5 atm. ne l'indiquent plus du tout. La courbe de sublimation de NH^3 et la ligne des 3 phases du système $NH^3 + H^2O$ ont été établies. Ces dernières présentent le caractère que l'on peut attendre de celles d'un système à combinaisons dont la tension de vapeur est comprise entre celles des composants. La courbe des points de plissement n'a montré aucune particularité. V. AUGER.

Sur les arsénites de lithium et de potassium; **F. A. H. SCHREINEMAKERS** et **Mlle W. C. de BOAT** (*R. ch. tr. P.-B.*, t. 39, p. 423-429; 6.1920). — Suite d'un travail physico-chimique sur les équilibres ternaires $MeOH-As^2O^3-H^2O$, avec les oxydes d'ammonium et de sodium (*Versl. Kon. Akad v Wetensch. Amsterdam*, février et mai 1915). Dans la note actuelle on a étudié les sels formés avec LiOH et avec KOH. Il résulte de toutes ces

recherches que les sels suivants existent : AsO^2NH^4 ; AsO^2Li ; $As^4O^7K^2$; $As^4O^9C^6$,12 aq. ; AsO^2Na ; $As^4O^{11}Na^{10}$, 26 aq. ; $As^2O^5Na^4$; $As^2O^5Na^4$, 9 aq. V. AUGER.

Les siucates de soude. Équilibres dans le système Na^2O-ZnO-H^2O ; F. GOUDRIAAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 505-515 ; 7.1920). — Etude physico-chimique ; diagramme de solubilité de ZnO à 30° et détermination de la phase solide par la méthode des restes. Tableaux et diagrammes au mémoire. Résumé : Les phases solides et stables sont le ZnO, le $Na^2O.ZnO,4H^2O$ et $NaOH,H^2O$. Le zincate de soude se décompose déjà au contact d'une solution de NaOH de concentration inférieure à 1 p. NaOH pour 2 p. H^2O, en laissant déposer ZnO. L'hydroxyde de zinc gélatineux doit être considéré comme phase d'une teneur en eau variable, contenant toujours des ions adsorbés et métastable vis-à-vie de la forme cristallisée. Cette dernière, $Zn(OH)^2$ a été obtenue en versant lentement $ZnSO^4$ en KOH de concentration $4n$ à $0,1n$ jusqu'à trouble persistant, s'agitant fortement le mélange ; il forme de petits crist. bacillaires, inaltérés à 40-50°. Cet hydrate cristallisé est, à 30°, instable vis-à-vis du ZnO dans un système contenant NaOH et après 3 semaines de contact. V. AUGER.

Des relations entre la configuration et le pouvoir rotatoire optique de quelques dérivés d'acides du groupe des sucres ; Th. W. J. van MARLE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 549-573 : 7.1920). — Ce travail a été exécuté pour savoir si la règle de Hudson (*Bull.* (4), t. **24**, p. 336 et 471) qui n'a été vérifiée que pour les phénylhydrazides des acides hexouiques et pentoniques, s'appliquait également aux autres hydrazides, amides, anilides, et en solution aqueuse ou pyridique. (*A*) *Hydrazides d'acides hexoniques et pentoniques et de leurs dérivés* ; obtenus avec les lactones corresp. et une sol. alcool. d'hydrate d'hydrazine. *Hydrazide l-gluconique* $[\alpha]_D^{12} = +30°,4$ en sol. aq. ; $[\alpha]_D^{14} = +20°,9$ en pyridine. Benzalhydrazide *d*-gluconique, à peine sol. en aq. ; $[\alpha]_D^{17} = 46°,6$ en pyridine ; *p*-méthoxybenzalhydrazide *d*-gluconique, paillettes brillantes F. 185° à peine sol. aq. froide et hydrolysée à chaud ; $[\alpha]_D^{15} = +54°$ en pyridine. Hydrazide *d*-mannonique, paillettes incol. (alcool) F. 161° déc. $[\alpha]_D^{15} = -3°$, en pyridine $[\alpha]_D^{14} = -38°,8$; le dérivé *l*- a déjà été préparé ; il F. 162° et en sol. aq. $[\alpha]_D^{12} = +4°,4$. Benzalhydrazide *d*-mannonique, incol. F. 194° déc. en pyridine $[\alpha]_D^{13} = -8°$, *p*-méthoxybenzalhydrazide *d*-mannonique, crist. incol. (alcool + eau) F. 191° déc. en pyridine

$[\alpha]_D^{15} = -18°,8$. Hydrazide *d*-galactonique, crist. microsc. (alcool) F. 170°; $[\alpha]_D^{13} = +40°,1$ en sol. aq. et $[\alpha]_D^{14} = = 31°.1$ en pyridine; Benzalhydrazide, tablettes carrées F. 193° déc. $[\alpha]_D^{13} = +63°4$, en pyridine; *p*-méthoxybenzalhydrazide, crist. microsc. F. 191° déc. en eau; $[\alpha]_D^{16} = +67°,7$ en pyridine. Hydrazide *l*-guloni ;ue, sirop $[\alpha]_D^{17} = +4°,8$ en sol. aq.; benzalhydrazide, paillettes incol. (ean) F. 173° déc. à 183° $[\alpha]_D^{17} = -11°,2$ en pyridine; *p*-méthoxybenzalhydrazide, paillettes incol. F. 177° déc. $[\alpha]_D^{14} = -2°,9$ en pyridine. Hydrazide *l*-idonique, sirop $[\alpha]_D^{5} = -21°,8$; benzalhydrazide. crist. F. 153°. Hydrazide isosaccharique, sirop $[\alpha]_D^{12} = -11°,6$ en aq.; benzalhydrazide, paillettes F. vers 144°, $[\alpha]_D^{17} = -48°,2$ en pyridine; *p*-méthoxybenzalhydrazide, paill. (eau) F. vers 122° $[\alpha]_D^{14} = -36°,2$ en pyridine. Hydrazide *l*-arabonique, $[\alpha]_D^{12} = +52°,6$ en aq., $[\alpha]_D^{14} = +61°,8$ en pyridine; benzalhydrazide paillettes F. 308°, $[\alpha]_D^{17} = +81°,3$ en pyridine; *p*-méthoxybenzaldéhyde, crist. incol. (alcool) F. 208° déc. $[\alpha]_D^{17} = +81°,7$ en pyridine. Hydrazide *d*-ribonique, beaux crist. (alcool + eau) F. 150° $[\alpha]_D^{15} = +27°,5$ en aq.; benzalhydrazide, crist. incol. (alcool dil.) F. vers 120°. Hydrazide *l*-xylonique. masse visqueuse $[\alpha]_D^{15} = +34°,5$ en aq.; benzalhydrazide, crist. (aq.) F. 154°, Hydrazide *d*-xylonique, paillettes (alcool dil.) F. 188° $[\alpha]_D^{14} = -3°,6$; benzalhydrazide, crist. incol. F. 175° déc. (*B*) *p-Bromophényl et p- o- m-tolylhydrazides*. *p*-Bromophénylhydrazide *d*-glucouique, aig. incol. F. 203° déc. $[\alpha]_D^{20} = +3°,6$ en aq. et $[\alpha]_D^{25} = -15°,3$ en pyridine; *p*-tolylhydrazide, aig. jaunâtres (eau éb.) F. 204° $[\alpha]_D^{5} = +5°$ et $[\alpha]_D^{24} = +2°$ en pyridine; *o*- aig. jaunâtres F. 218° déc. $[\alpha]_D^{22} = +18°,7$ en aq. et $[\alpha]_D^{17} = +5°,1$ en pyridine; *m*- aig. jaunâtres F. 185° déc. $[\alpha]_D^{16} = +4°,5$ en aq. et $[\alpha]_D^{14} = +2°,7$ en pyridine. *p*-Bromophénylhydrazide *d*-mannonique, crist. incol. (eau éb.) F. 225° déc. $[\alpha]_D^{35} = -7°,3$ en aq. et $[\alpha]_D^{10} = -24°,9$ en pyridine; *p*-tolylhydrazide, crist. tab. jaunâtres (eau éb.) F. 208°, déc. $[\alpha]_D^{15} = -10°,9$ en aq. et $[\alpha]_D^{14} = -24°,8$ en pyridine; *o*- aig. F. 208° déc. $[\alpha]_D^{16} = -8°,7$ en aq. et $[\alpha]_D^{14} = -28°,6$ en pyridine; *m*- crist. F. 214° $[\alpha]_D^{22} = -12°,5$ en aq. et $[\alpha]_D^{14} = -24°,7$ en pyridine. *p*-Bromophénylhydrazide *d*-galactonique, crist. (eau ébull.) F. 125° déc. $[\alpha]_D^{18} = +2°,5$ en sol. aq. et $[\alpha]_D^{10} = -30°,3$ en pyridine. *p*-Tolylhydrazine, crist. (eau éb.) F. 212°, déc. $[\alpha]_D^{6} = +2°,9$ en aq. et $[\alpha]_D^{14} = -13°,5$ en pyridine; *o*-crist. microsc. F. 191° déc. $[\alpha]_D^{12,5} = +12°,2$ en aq. et $[\alpha]_D^{19} = -8°,6$ en pyridine; *m*- crist. micros. F. 174° déc. se colore rapidement en jaune foncé à la lumière, $[\alpha]_D^{13} = +0°,8$ en aq. et $[\alpha]_D^{14} = -15°,8$ en pyridine. *p*-Bromophénylhydrazide *l*-gnlonique, n'a pu être obtenu pure; *p*-tolylhydrazide, crist. F. vers 135° assez impurs. *p*-Tolylhydraxide

l-idonique, crist. F. vera 125° impurs. *p*-Bromophénylhydrazide *l*-arabonique, paill. jaunâtres (eau éb.) F. 204° déc. $[\alpha]_D^{17} = +2°,4$ en aq. et $[\alpha]_D^{9} = -19°$ en pyridine; *p*-tolylhydrazide, crist. jaunâtres (eau) F. 210° déc. $[\alpha]_D^{5} = +4°,08$ en aq. et $[\alpha]_D^{14} = -3°,1$ en pyridine; *o*- F. 203° déc. $[\alpha]_D^{18} = +26°,6$ en aq. et $[\alpha]_D^{14} = -1°,4$ en pyridine; *m*-crist. incol. F. 185° déc. $[\alpha]_D^{5} = +4°,6$ en aq. et $[\alpha]_D^{14} = -5°$ en pyridine. *p*-Bromophénylhydrazide *d*-ribonique, paillettes (eau éb.) F. 169° déc. $[\alpha]_D^{16} = +3°,8$ en aq. et $[\alpha]_D^{10} = +14°$ en pyridine. *p*-Bromophénylhydrazide *l*-xylonique, non isolée pure. (*E*) *Anilides et p-o-m-toluidides*. Anilide *d*-gulonique, déjà connue $[\alpha]_D^{11} = +50°,6$ en aq.; *p*-toluidide, crist. incol. (alcool) F. 181°. Anilide *d*-galactonique, déjà décrite; $[\alpha]_D^{17} = +62°,6$ en aq. *p*-Toluidide, paillettes F. 224°, $[\alpha]_D^{16} = +72°,9$; *o*-poudre micro-crist. (alcool + eau) F. 201° $[\alpha]_D^{11} = +49°,9$ en sol. aq.; *m*- paillettes crist. (alcool à 70 0/0) F. 212° $[\alpha]_D^{14,5} - +63°,3$ en aq. Anilide *l*-arabonique, micro-crist. (alcool) F. 204° $[\alpha]_D^{20} = +68°,1$; *p*-toluidide, micro-crist. F. 200°, $[\alpha]_D^{17} = +68°,2$; *o*- microcrist. F. 172° $[\alpha]_D^{11} = +56°,5$; *m*- se sépare gélatineux, rosé, en sol. alcool. F. 186° $[\alpha]_D^{11} = +67°,7$. *Conclusions*. La règle de Hudson, énoncée pour les phénylhydrazides des acides monobasiques du groupe des sucres est également valable pour les hydrazides, les *p*-bromophénylhydrazides, les *o*- *m*- et *p*-tolylhydrazides, les amides, les anilides et les trois toluidides. Le remplacement d'un H du groupe $R.CONH^2$ par le groupe phényle ou tolyle augmente énormément le pouvoir rotatoire; dans les toluidides, ce pouvoir augmente suivant les positions du CH^3 en $o < m < p$. Lorsque dans les hydrazides on substitue un H par un phényle simple ou substitué, l'influence de cette substitution est bien moins nette que pour les amides. Il est fâcheux que beaucoup de ces hydrazides substituées soient décomposées par l'eau, ou trop peu solubles, ce qui a empêché d'étendre les comparaisons. Les anilides *p*- et *m*-toluide galactonique étant peu solubles et bien cristallisées, pourront servir à caractériser cet acide; on emploiera les 2 dernières de préférence.

V. AUGER.

Sur la sulfonation de l'acide métanilique; S. C. J. OLIVIER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 39, p. 499-504; 6.1920). — L'acide *m*-aminobenzène-disulfonique provenant de la sulfonation de l'acide métanilique a d'abord été considéré comme possédant les groupes $-SO^3H$ en position 8.4; bien que Schultz ait prouvé que leur position est en réalité 3.6, l'auteur a pensé qu'une nouvelle recherche ne serait pas superflue pour contrôler ce dernier travail. Il a

successivement transformé l'acide en sel de diazonium, chlorobenzène disulfoné, sulfochlorure et enfin trichlorobenzène-1.2.5. *Disulfochlorure-2.5 de chlorobenzène*; l'acide *m*-aminobenzène disulfonique a été diazoté en sol. HCl et la décomposition du diazoïque effectuée en présence de cuivre ; le sel de K du chlorobenzène disulfoné a été traité à 150° par PCl^5 et le sulfochlorure crist. (éther) F. 97°. R' 60 0/0. On l'a transformé en $C^6H^3Cl^3$ par chauffage avec 3 p. de PCl^5 à 210° eu tube scellé. D'autre part, en partant du bromure $C^6H^3Br(SO^3H)^2$ obtenu au moyen du sel de diazonium précédent, et en le réduisant par la poudre de zinc en solution de Na^2CO^3 conc. au B.-M., on obtient un acide benzènedisulfonique-1.4 identifié au moyen du sulfochlorure. On remarquera que, dans la sulfonation de l'acide *m*-hydrazinobenzènesulfonique, le 2e groupe SO^3H se fixe aussi en position 6 malgré qu'on ait constaté que le groupe $-NH.NH^2$ oriente généralement un second substituant en para. On doit en conclure que le groupe $-SO^3H$ fixé dans un noyau benzénique s'oppose à la fixation d'un second groupe $-SO^3H$ à son voisinage. V. AUGER.

Sur le remplacement de substituants dans le noyau benzénique (III); **A. F. HOLLEMAN** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 39, p. 435-481; 6.1920). — ACTION DES DICHLORODINITROBENZÈNES SUR LE MÉTHYLATE DE SODIUM, PAR A. J. DEN HOLLANDER. *Préparation des dichloro-dinitrobenzènes*; bibliographie et détails de préparation de : 1) Dichloro-1.3-dinitro-4.6-benzène ; 2) Dichloro-1.3-dinitro-4.5-henzène ; 3) Dichloro-1.3-dinitro-2.5-benzène; 4) Dichloro-1.3-dinitro-2.4-benzène ; 5) Dichloro-1.4-dinitro-2.6-benzène ; 5) Dichloro-1.4-dinitro-2.3-benzène ; 7) *Dichloro-1.4-dinitro-2.5-benzène*; Morgan et Norman ont cru l'obtenir par nitration directe du *p*-chlorobenzène; Hartley et Cohen l'ont décrit comme prismes F. 106°; E. Nason a donné F. 81°. Aucun de ces auteurs n'a eu le produit pur en main. On le prépare soit en partant du *p*-dichlorobenzène, soit de la *p*-nitraniline. Avec le 1er, on passe successivement par les composés suivants : dichloro-1.4-nitro-2-benzène → réduit → acétylé → nitré en 5 → désacétylé et remplacement du $NH^2_{(2)}$ par NO^2 par la méthode Körner et Contardi. Avec la 2e, on prépare : amino-1-chloro-4-nitro-3-benzène → acétylé → nitré en 6, avec un peu de l'isomère nitré en 2 → désacétylé puis remplacement du $NH^2_{(1)}$ par Cl par la méthode de Gattermann. Le produit obtenu par les deux méthodes crist. de l'alcool en aig. presque incolores F. 119°. En outre la nitration directe du *p*-dichlorobenzène fournit un peu de ce composé qu'on isole des produits nitrés qui l'accom-

paguent par NH^3 alcool. vers 60°, la masse totale se compose alors de dichloro-1.4-dinitro-2.5-benzène inaltéré et de dichloro-1.4-nitro-2-aniline-6 et diohloro-3.6-nitro-2-aniline; un traitement à l'ac. sulfurique conc. dissout les deux anilines formées; 8) Dichloro-1.2-dinitro-4.5-benzène; 9) Dichloro-1.2-dinitro-3.4-benzène, obtenu par deux méthodes : 1° *m*-nitraniline acétylée → nitrée en 2 → désacétylée → diazotation et remplacement de NH^2 par Cl, fournissant le dichloro-1.2-nitro-3-benzène F. 61° qui se nitre enfin en 4 et en 5. L'isomère nitré en 4 se sépare le premier de la sol. ligroïnique en aig. F. 97°, dans les eaux-mères on obtient un mél. des mêmes aig. et de crist. hexagonaux de l'isomère nitro-5 F. 56°; 2° En prenant eucore la *m*-nitraniline comme point de départ, on le prépare à partir du diobloro-1.2-nitro-3-benzèue F. 61° réduit, diazoté, transf. en trichloro-1.2.3-benzène → nitré en 4 → $Cl_{(3)}$ remplacé par NH^2 par l'ammoniaque et dans la dichloro-2.3-nitro-6-aniline formée (*dér. acétylé* F. 218°), le groupe NH^2 remplacé par NO^2 par la méthode Körner et Contardi; 10) Dichloro-1.2-dinitro-3.5-benzène; outre les méthodes déjà connues, on a employé une autre préparation en partant du dinitro-2.4-phénol qu'on a chloré en 6 par la méthode Armstrong et où on a ensuite remplacé OH par Cl par la méthode d'Ullmann et Sané; 11) Dichloro-1.2-dinitro-3.6-benzène; n'a pu être obtenu, en petite quantité, que par l'action de $HCl + KClO^3$ sur la dinitro-2.5-aniline, qui fournit deux dérivés chlorés, en 4 et en 6. Le mélange brut diazoté et le NH^2 remplacé par Cl, on effectue la séparation des isomères chloronitrés par crist. dans l'alcool; les premiers cristaux sont formés de dichloro-1.4-dinitro-2.5-benzène F. 119°, puis les eaux-mères laissent déposer le dichloro-1.2-dinitro-3.6-benzène F. 60°. Il est utile de remarquer que l'acétyl-dichloro-2.3-aniline n'a fourni à la nitration que le dérivé nitré en 6; que les essais de remplacement de OH par Cl dans les chloro-1- et 6-dinitro-2.5-phénols par la méthode d'Ullmann et Sané ont échoué. *Action du méthylate de sodium. Recherches qualitatives.* On a chauffé avec 1 ou 2 mol. d'une sol. méthylalcoolique de Na 1,4 normale: 1) Fournit d'abord du chloro-3-dinitro-4.6-anisol, puis l'éther diméthylique de la dinitro-4.6-résorcine-1.3; 2) Donne le dichloro-2.4-nitro-6-anisol; 3) Est attaqué sur un NO^2 et l'on obtient le dichloro-2.6-nitro-4-anisol, aig. soyeuses légèrement verdâtres F. 98°, qui se forme aussi par l'action de CH^3ONa sur le trichloro-1.2.3-nitro-5-benzène; 4) Perd 1 Cl, mais on n'a pu déterminer si le composé oxyméthylique formé possédait le OCH^3 en 1 ou 3. Il forme des crist. feuilletés jaune vert (alcool) F. 102°;

5) C'est le chloro-4-dinitro-2.6-anisol qui a été obtenu; 6) On a constaté la formation du dichloro-3.6-nitro-2-anisol, aig. incol. (alcool) F. 69°; 7) Suivant la quantité de CH^3ONa, on isole le diohloro-3.6-nitro-4-anisol, aig. jaune-verdâtre (alcool) F. 101° on la chloro-6-nitro-4.1.3-résorcine méthylée, F. 123°; 8) Fournit le dichloro-3.4-nitro-6-anisol F. 90° (et non pas 86°); 9) Un NO^2 est substitué par OCH^3 et on isole le dichloro-2.3-nitro-6-anisol identique à celui que fournit le trichloro-1.2.3-nitro-4-benzène traité à 100° par CH^3ONa, aig. incol. (alcool) F. 78°; 10) C'est le Cl voisin du NO^2 qui est substitué, et le chloro-2-dinitro-4 6-anisol obtenu forme des tablettes incol. (alcool) F. 87°. Il a été antérieurement décrit comme produit huileux formé par nitration de l'*o*-chloro-*p*-nitranisol; 11) Vu la faible quantité de produit disponible, on n'a pu étudier ses réactions.

Recherches quantitatives. Nous ne pouvons reproduire ici les tableaux donnant la valeur de K obtenue en opérant à 0°, pas plus que les tableaux récapitulatifs des valeurs de K pour les chloronitrobenzènes, dichloronitrobenzènes, chlorodinitrobenzènes.

Conclusions. En résumé : 1° L'activité d'un Cl substituable est agrandie considérablement quand on introduit un groupe NO^2 en position *p*; 2° Elle l'est encore sensiblement par l'introduction d'un groupe NO^2 en position o; 3° L'activité d'un NO^2 devient plus grande par l'introduction d'un Cl, et cette influence est au maximum pour la position *m*; 4° Dans le dichloro-1.3-dinitro-2.4-benzène, il semble que c'est le $Cl_{(1)}$ qui est mobile. v. auger.

Sur l'anhydride o-sulfobenaoïque et les acides benzamida- et mèthylbenzamide-o-sulfoniques; **H. J. TAVERNE** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 39, p. 542-549; 7.1920). — *Anhydride o-sulfobenzoïque*; la meilleure préparation semble être l'action de 3 p. CH^3COCl sur l'acide, à douce température. La tonométrie en C^6H^6 a montré un P. M. correspondant à la formule d'un anhydride interne, monomoléculaire. *Acide benzamide-o-sulfonique* $NH^2.CO.C^6H^4.SO^3H$. L'anhydride précédent, traité en sol. C^6H^6 par NH^3 fournit le *sel de NH^4* F. 259°; on le convertit d'abord en *sel de Ba* $A^2Ba,6\,H^2O$ par ébull. avec un excès de $BaCO^3$; llnes aig. t. sol. en aq. Par déc. avec H^2SO^4 dilué il fournit l'acide brut qu'on a tranaf. en *sel d'Ag*, $AAgH^2O$ crist. rhomb. assez sol. en aq. que H^2S transforme en Ag^2S et *acide pur* F. 186°. *Acide méthylbenzamide-o-sulfonique* $(CH^3)NH.CO.C^6H^4.SO^3H$, préparé comme le précédent, à l'aide de CH^3NH^2. *Sel de méthylamine*, crist. (alcool) F. 190°. Sel de Ba; $A^2Ba,4H^2O$. *Acide libre*, crist. déliq. F. 168°. v. auger.

Quelques observations sur les quinones chlorées; **A. J. den HOLLANDER** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 39, p. 481-483; 6.1920). — La dichloro-2.3-quinone-1.4 a été obtenue par Peratoner et Genco et par Oliveri-Tortorioi en traitant par HCl la quinone monochlorée qui fournit la dichlorohydroquinone qu'il suffit d'oxyder. L'auteur a en vain cherché à reproduire ce composé; il a abouti dans tous les cas à un mélange de deux qninones diohlorées qu'il a pu séparer et identifier avec les isomères dichloro-2.5-quinone-1.4, produit principal, et diohloro-2.6-quinone-1.4, produit accessoire. L'isomère dichloré-2.4 n'a donc pas encore été obtenu.

V. AUGER.

De l'action d'une solution alcoolique de potasse canstique sur les cétones (V); **P. J. MONTAGNE** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 39, p. 339-350; 4.1920). — *Oxy-4-benzophénone* $OH.C^6H^4.CO.C^6H^5$ inaltérée après 6 jours d'ébuil. avec KOH alcool. *Chloro-4-oxy-4'-benzophénone* $ClC^6H^4.CO.C^6H^4OH$, obtenue par diazotation de la chloro-amino-benzophénone, et déc. au B.-M. du diazoïque en présence d'alcool; il se forme en oùtre une petite quantité de dérivé éthoxylé, et par réduction, de la chlorobenzophénone. Crist. incol. (benzène) F. 179° $Eb_{13}=257°$. Chauffée pendant 6 jours avec KOH alcool, reste inaltérée. *Chloro-4-éthoxy-4'-benzophénone*; se prépare en chauffant pendant 6 h. un mél. de *p*-$Cl.C^6H^4COCl$, $C^6H^5OC^2H^5$ et $AlCl^3$ en présence de CS^2. R' 85 0/0. Aig. ou tablettes (C^6H^6 + ligroïne) F. 121°, $Eb_{12}=223°$. Par ébull. avec KOH alcool, il se produit d'abord du *chloro-4-éthoxy-4'-benzhydrol*, aig. incol. (alcool) F. 69°, et en prolongeant l'action, de la *diéthoxy-4.4'-benzophénone*; en outre on isole un produit crist. en tablettes jaune pâle F. 109° qui représentent des crist. mixtes de chloroéthoxy- et de diéthoxy-benzophénone. *Bromo-4-oxy-4'-benzophénone*; après 6 jours d'ébull. avec KOH alcool. le produit reste en grande partie inaltéré. *Bromo-4-éthoxy-4'-benzophénone*; on obtient, comme avec le dér. chloré, le *bromo-4-éthoxy-4'-benzhydrol*, aig. incol. (alcool) F. 80°,5, des tablettes jaunes F. 120° formées d'un mélange de bromo-éthoxy- et de diéthoxy-benzophénone, et enfin de la diéthoxybenzophénone. *Ethoxy-4-benzophénone* $C^2H^5O.C^6H^4.CO.C^6H^5$, préparée comme le dérivé chloré-4 précédent, avec $C^6H^6COCl + C^6H^5OC^2H^5$; crist. dans la ligroïne en tablettes F. 42° ou en aig. fines F. 46°,5 qui, après solidification fondent à 42°, $Eb_{21}=227°$; l'action prolongée de KOH alcool. pendant 6 jours à l'ébull. la transforme en éthoxy-4-benzhydrol. On voit que : le groupe $-OC^2H^5$ est bien moins

efficace que le -OH peur empêcher le réduction des cétones étudiées ; en outre le Cl ou Br en position *p*- a une influence contraire à celle du groupe $-OC^2H^5$ et c'est la 1re fois qu'on obtient dans une benzophénone halogénée le remplacement de Cl ou Br par $-OC^2H^5$ sous l'action d'un alcali alcoolique. *VIe mémoire* (p. 851-857). *Iodo-2-benzophénone* $I.C^6H^4.CO.CH^3$, préparée par l'action de IC^6H^4COCl sur $C^6H^6 + AlCl^3$ à 50° en présence de CS^2, crist. incol. triclin. (alcool) F. 32°, KOH alcool. l'attaque et la transforme facilement en benzhydrol F. 66°. *Iodo-3-benzophénone*, obtenue comme l'isomère précédent. Tablettes incolores (ligroïne) F. 42°,5 $Eb_{18} = 226°$, Rt 90 0/0 ; KOH alcool. l'attaque et fournit un mélange de benzhydrol et *m-iodobenzhydrol* crist. F. 54°. Ce dernier est obtenu facilement en réduisant l'iodobenzophénone par Al amalgamé en présence d'alcool absolu. *Iodo-4-benzhydrol* $I.C^6H^4.CHOH.C^6H^5$, longues aig. F. 73°, obtenu comme l'isomère méta ; dans la réduction il se forme en outre de la *di-iodo-4.4'-benzopinacone* crist. F. 165°. *Iodo-4-éthoxy-4'-benzophénone* $IC^6H^4.CO.C^6H^4.OC^2H^5$, tablettes incol. (alc.) F. 147°,5 $Eb_{17} = 266°$, obtenue par l'action de $AlCl^3$ sur une solution de $IC^6H^4COCl + C^6H^5OC^2H^5$ en CS^2. KOH alcool. la réduit en éthoxy-4-benzophénone. Par l'action de l'amalgame de Na à 8 0/0 en sol. alcoolique au B.-M., on obtient l'éthoxy-4-benzhydrol.

V. AUGER.

Sur l'action d'une solution de potasse caustique en présence de poudre de zinc sur les benzophénones bromées et sur quelques-uns de leurs dérivés ; P. J. MONTAGNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 39, p. 483-492 ; 6.1920). — On a opéré sur les *o- m- et p-bromobenzophénones* ; les *dibromo-2.4-2.6-2.4'-4.4'-benzophénones* ; *tribromo-2.4.6-benzophénone* ; *bromo-2-éthoxy-4'-benzophénone* et son *isomère bromo-4* ; *bromo-4-amino-3' et 4'-benzophénones* ; *dibromo-4.4'-diamino-3.3'-benzophénone* ; par ébull. avec KOH alcoolique, puis introduction de poudre de zinc, on obtient dans tous les cas le remplacement de Br par H et réduction du -CO- en -CH(OH)- avec formation des benzhydrols éthoxylés, aminés, diaminés correspondants. La *bromo-2-éthoxy-4'-benzophénone* a été obtenue par réaction de $Br.C^6H^4COCl + C^6H^5OC^2H^5$ sur $AlCl^3$ en présence de CS^2 ; crist. (alcool) sous 2 modifications : aig. fines F. 68° puis se solidifiant et F. 79°,5 ; gros crist. compacts F. 79°,5. La position du groupe $-(OC^2H^5)$ est fixée par ce fait que la réduction donne naissance à l'éthoxy-4-benzhydrol.

V. AUGER.

Sur l'action d'une solution de potasse caustique en présence de poudre de zinc sur les benzhydrols bromés et sur quelques-uns de leurs dérivés; **P. J. MONTAGNE** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 492-495; 6.1920). — On a opéré comme dans la note précédente, avec les composés suivants : *o-*, *m-*, *p-bromobenzhydrols*; dibromo-4.4'-benzhydrol; bromo-4-amino-3-benzhydrol; bromo-4-amino-3'-benzhydrol ; dibromo-4.4'-diamino-3.3'-benzhydrol ; bromo-4-éthoxy-4'-benzhydrol. Dans tous les cas on a observé le remplacement de Br par H sans aucune formation de produit accessoire résineux. V. AUGER.

La synthèse directe de l'urée sous l'influence de l'uréase est-elle possible? **Th. J. F. MATTAAR** (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 495-490; 6.1920). — Barendrecht croit avoir démontré la synthèse de l'urée en partant de l'ammoniaque, sous l'influence de l'uréase de la farine de soja. L'auteur a repris ces expériences et en a institué de nouvelles, en recherchant l'urée éventuellement produite au moyen du réactif de Fosse, le xanthydrol. Dans aucun cas, en employant aussi bien des préparations d'uréase ou la farine de soja elle-même, il n'a pu observer de formation d'urée. Il est bien vrai que Fosse (*Ann. de l'Inst. Pasteur*, 1916, t. 30, p. 751) a observé la présence d'urée dans les graines de soja germées, mais hors de la plante la synthèse n'a pas encore été exécutée.

V. AUGER.

Les tourteaux accidentellement ricinés. Recherche du ricin par le microscope et par la réaction des agglutinines; **C. BRIOUX** et **M. GUERBET** (*Ann. fals. et fr.*, t. **13**, p. 150-160; 139-140; 1920). — La prés. d'une petite quant. de tourteaux de ricin dans les tourteaux alimentaires destinés à l'alimentation du bétail amène presque tous les ans des intoxications plus ou moins graves, même en présence de quelques centièmes de ricin. Presque toujours ces tourteaux sont des tourteaux d'arachide qui, par suite de négligences ou de ce que les broyeurs ou les presses ont été mal nettoyés après traitement de graines de ricin, contiennent une petite quantité de ces dernières. Si le ricin provient de graines non décortiquées, l'examen microscopique, après traitement convenable, montrera les éléments caractéristiques de la coque du ricin; on peut par un examen attentif déceler 0,5 0/0 de tourteau de ricin non décortiqué. Au contraire, quand il s'agit de tourteau ou de graine de ricin décortiquée, l'examen microscopique ne donne rien de net; on peut néanmoins déoeler la présence du toxique par

la méthode d'agglutination. La ricine en effet, en solution dans l'eau salée, possède les réactions d'une agglutinine : mise en présence de globules sanguins en suspension dans l'eau salée elle provoque la réunion, l'agglomération de ceux-ci, qui ne tardent pas à se précipiter en amas grumeleux sur les parois et au fond du tube. Cette recherche délicate, demande un certain nombre de manipulations qui sont exposées dans la note de MM. Brioux et Guerbet. La réaction d'agglutination est très nette quand le tourteau examiné provient de l'arachide, ce qui est le cas de beaucoup le plus fréquent. Avec les tourteaux de maïs, de coton, de palmiste, de coprah, d'œillette, de colza, la réaction est moins nette. Avec le lin la filtration des liquides est impossible à cause du mucilage; le tourteau de soja contient une agglutinine très active qui empêche la recherche du ricin par la méthode biologique.

H. COUSIN.

Bactéries et papiers-monnaie; **R. DURAND** (*Bull. Sc. Pharm.*, t. **27**, p. 357-359; 7.1920). — L'auteur, frappé par l'état de saleté repoussant de certains papiers-monnaie laissés en circulation, a essayé d'évaluer, sinon les espèces microbiennes trouvées, du moins les groupes auxquels ces microbes appartiennent. Pour un billet de 0 fr. 50 des armées d'une superficie de 62 cm² il a pu compter 69.440 germes microbiens aérobies, 49.060 bactéries anaérobies strictes ou facultatives. Un billet de 1 fr. de 68 cm² a donné 76.720 germes de la 1re catégorie, 46.580 de la seconde. Parmi ces bactéries il a pu constater la présence de staphylocoques et de germes appartenant à la flore intestinale ; ces papiers-monnaie doivent donc être considérés comme pouvant être des agents de transmission de certaines maladies contagieuses. H. COUSIN.

Recherches bactériennes sur la flore du papier monnaie; **R. GIRARD** (*Bull. Soc. de Ph. de Bordeaux*, t. **58**, p. 179-182; 3.1920). — L'auteur, dans des cultures faites en présence de coupures déchirées et recollées, a pu caractériser un certain nombre de microbes pathogènes : staphylococcus pyogenes albus, micrococcus tetragenus, coli-bacille, plusieurs variétés de Leptothrix, agent de la carie dentaire. Il est donc à recommander de ne jamais porter le papier monnaie aux lèvres; le mieux est de demander le remplacement des coupures malpropres ou déchirées.

H. COUSIN.

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 24.12.1920.